

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Ingeniería Química



PREPARACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS
A PARTIR DE SEMILLAS DE UVA
Y APLICACIÓN AL TRATAMIENTO DE AGUAS

Tesis Doctoral

Mounia Al Bahri

Madrid, 2013

Dr. **Miguel Ángel Gilarranz Redondo**, Profesor Titular de Universidad y Dra. **Luisa Calvo Hernández**, Profesora Titular de Universidad, ambos profesores de la Sección Departamental de Ingeniería Química, perteneciente al Departamento de Química-Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid,

HACEN CONSTAR:

que el presente trabajo, titulado: “Preparación de carbones activados a partir de semillas de uva y aplicación al tratamiento de aguas”, presentado por Dña. Mounia Al Bahri, ha sido realizado bajo su dirección, en los laboratorios de la Sección de Ingeniería Química, en la Universidad Autónoma de Madrid y que, a su juicio, reúne los requisitos de originalidad y rigor científico necesarios para ser presentado como Tesis Doctoral.

Y para que conste a efectos oportunos, firmamos el presente informe en Madrid, a once de Julio de dos mil trece

Miguel Ángel Gilarranz Redondo

Luisa Calvo Hernández

A mis queridos padres que lo dieron todo por mí y que me acompañan siempre.

A Mostafa Errifaki, mi marido, compañero y sobretodo amigo, que siempre ha creído en mí y me ha apoyado en todos los malos momentos, sin pedir nada a cambio.

A mi hija, Afnan, que da sentido a mi vida y que siempre está y estará en mi corazón con su amor.

Quisiera agradecer:

Al Dr. Miguel Ángel Gilarranz Redondo, por haberme brindado la oportunidad para vivir esta experiencia y la confianza depositada en mí para llevar a cabo este trabajo. A él, y a la Dra. Luisa Calvo Hernández. A los dos les debo estos cinco años de continuo aprendizaje. Muchísimas gracias por vuestra dedicación y esfuerzo.

No me puedo olvidar del Dr. Juan José Rodríguez. Gracias por el tiempo dedicado a la corrección de los artículos y por sus valiosos consejos y sobre todo, gracias por tu apoyo y por tu confianza en nuestro trabajo.

A los directores de la sección, Ángel Fernández Mohedano y José Antonio Casas por su trabajo y dedicación al grupo.

A todas las personas que forman la Sección departamental de Ingeniería Química de la UAM, porque cada uno de ellos hace que me sienta orgullosa de dedicarme a la investigación formando parte de este maravilloso grupo. A Valentín González, José Palomar, Víctor Ferro, Víctor Monsalvo, Elena Díaz, Zahara Martínez, Jorge Bedia, Noelia Alonso, Francisco Heras, Juan Zazo, Montse Tobajas, Carmen Belén Molina, Asunción Quintanilla, Alícia Polo, Luisa María Gómez-Sainero y a Luis Roperio.

A toda la gente del C-VI y la Planta Piloto, por su simpatía, compañerismo y ayuda cuando la he necesitado, gracias por las extensas horas compartidas de trabajo en el laboratorio.

A la Dra. Florence Epron, por haberme dado la oportunidad de colaborar en su grupo de investigación de la Universitat de Poitiers. Gracias por tu hospitalidad y por tu tiempo.

Al Dr. Eduardo Cordero Correa y al Dr. Vicente Gómez Serrano, por haberme dado la oportunidad de adquirir muchos conocimientos sobre los carbones activados y de colaborar en el grupo de investigación de la Universidad de Badajoz. Muchas gracias.

Al Dr. Mostafa Stitou mi profesor de la Universidad de Abdelmalek Essaadi, por haberme ayudado en mis primeros pasos en la investigación. Gracias por tus consejos y orientaciones científicas.

Gracias a todos mis amigos, especialmente a Salama Seleima Legsal, Jesús Lemus, Cristina Martínez, Alejandro herrero, Hakima Bensalah por su extrema amabilidad y su apoyo. Sois muy queridos.

Quiero dar mis más profundas gracias a mis padres por su continuo esfuerzo, apoyo y educación. Digo lo que digo, las palabras nunca llegarán a describir lo que sois para mí. Me habéis enseñado a esforzarme por ser mejor persona, ya que sois sin duda los mejores padres del mundo. Sois mi ejemplo en la vida y el auténtico origen de este trabajo.

No me quiero olvidar de mis hermanos Adil, Tarik y a mi hermana Houda, que han estado mandándome cariño y ánimos durante todo el tiempo, así como de toda mi familia por su apoyo moral.

Mis agradecimientos más especiales a ti Mostafa, no sólo por ser mi esposo, sino que eres también mi mejor amigo y compañero. Gracias por tu amor, paciencia e incondicional apoyo. Por tu ayuda he tenido las fuerzas necesarias para sacar adelante esta Tesis. Gracias cariño por todo. Sé que siempre estarás a mi lado y puedo contar contigo para todo.

La realización del presente trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico prestado a través de los proyectos MCYT (CTQ2009-09983 y CSD2006-44); CAM (REMTAVARES S-2009/AMB-1588), y a la concesión de la Beca FPI del personal investigador (CTQ2006-13512).

ÍNDICE

RESUMEN/SUMMARY.....	3
-----------------------------	----------

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1. TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS

1.1. Estado actual del agua.....	13
1.2. Contaminación del agua.....	14
1.2.1. Contaminación por productos fitosanitarios.....	15
1.2.2. Contaminación por nitratos.....	17
1.3. Marco legal.....	19
1.4. Tratamiento de aguas contaminadas.....	21
1.4.1. Tratamiento de aguas contaminadas por herbicidas clorados.....	22
1.4.2. Tratamiento de aguas contaminadas por nitratos.....	28

CAPÍTULO 2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS

2.1. Introducción.....	33
2.2. La estructura del carbón activado.....	33
2.3. Preparación del carbón activado.....	35
2.3.1. Materias primas utilizadas en la preparación del carbón activado.....	35
2.3.2. Métodos de preparación del carbón activado.....	37
2.3.2.1. Activación física.....	39
2.3.2.2. Activación química.....	41
2.3.2.3. Activación química con ácido fosfórico.....	43
2.4. Aplicaciones del carbón activado.....	44
2.4.1. Carbón activado como adsorbente.....	44
2.4.2. Carbón activado como soporte catalítico.....	45

CAPÍTULO 3. ADSORCIÓN DE DIURON POR CARBONES ACTIVADOS

3.1. Adsorción en fase líquida.....	51
3.1.1. La fisisorción.....	51
3.1.2. La quimisorción.....	51
3.2. Tipos de isothermas de adsorción.....	52
3.2.1. Modelos de equilibrio de adsorción.....	55
3.3. Funciones termodinámicas.....	58
3.4. Modelos cinéticos.....	58
3.5. Factores que influyen la adsorción de herbicidas por carbón activado.....	60
3.6. Adsorción de diuron por carbones activados.....	64
3.7. Metodologías COSMO-RS.....	68

CAPÍTULO 4. HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE DIURON

4.1. Introducción.....	75
4.2. Influencia de las condiciones de reacción.....	76
4.2.1. Efecto de la temperatura.....	77
4.2.2. Efecto de la presión.....	78
4.2.3. Medio de reacción.....	79
4.2.4. Equipos empleados.....	80
4.2.5. La ecotoxicidad.....	81
4.2.6. El tiempo espacial.....	81
4.3. Catalizadores de hidrodecloración.....	82
4.3.1. El carbón activado.....	83
4.3.2. La fase activa.....	84

CAPÍTULO 5. REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NITRATOS

5.1. Introducción.....	89
5.2. Mecanismo de la reducción catalítica de nitratos.....	89
5.3. Tipos de catalizadores.....	92
5.3.1. Sistemas catalíticos “ <i>Pd-metal</i> ” empleados	93
5.3.1.1. Influencia del contenido de metal “ <i>Pd-Cu</i> ”	94
5.3.1.2. Soportes catalíticos.....	96
4.3.2. Variables de la reacción.....	98
5.4. Reducción catalítica de los nitratos: revisión bibliográfica.....	100
BIBLIOGRAFÍA.....	107

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Artículo I: DIURON MULTILAYER ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON FROM CO₂ ACTIVATION OF GRAPE SEEDS

Pag. 145-173

1. Introduction
2. Materials and methods
2.1. Preparation of activated carbon
2.2. Characterization of samples
2.3. Adsorption runs
3. Results and discussion
3.1. Chemical composition of the activated carbons
3.2. Morphology
3.3. Physical activation with carbon dioxide
3.4. Diuron adsorption isotherms

3.5. Adsorption kinetics

4. Conclusions

Reference

**Artículo II: ACTIVATED CARBON FROM GRAPE SEEDS UPON CHEMICAL
ACTIVATION WITH PHOSPHORIC ACID: APPLICATION TO THE ADSORPTION
OF DIURON FROM WATER**

Pag. 177-198

1. Introduction

2. Materials and methods

2.1. Preparation of activated carbon

2.2. Characterization of samples

2.3. Adsorption runs

3. Results and discussion

3.1. Chemical activation with phosphoric acid

3.2. Morphology

3.3. Liquid-phase adsorption kinetics

4. Conclusions

References

**Artículo III: MECHANISTIC UNDERSTANDING OF THE BEHAVIOR OF DIURON IN
THE ADSORPTION FROM WATER ONTO ACTIVATED CARBON**

Pag. 201-223

1. Introduction

2. Materials and methods

2.1. Computational approach

2.2. Preparation and characterization of activated carbon

2.3. Diuron adsorption runs	
2.4. Nuclear magnetic resonance	
3. Results and discussion	
3.1. Diuron adsorption isotherms	
3.2. COSMO-RS analysis	
4. Conclusions	
References	

Artículo IV: IDENTIFICATION OF BY-PRODUCTS AND TOXICITY ASSESSMENT IN AQUEOUS-PHASE HYDRODECHLORINATION OF DIURON WITH PALLADIUM ON ACTIVATED CARBON CATALYSTS

Pag. 227-243

1. Introduction	
2. Materials and methods	
2.1. Preparation and characterization of the catalysts	
2.2. Reaction setup and experimental procedure	
2.3. Analytical methods	
3. Results and discussion	
3.1. Activity and stability of the catalysts	
3.2. Identification of degradation products	
3.3. Toxicity and biodegradability evaluation	
4. Conclusions	
References	

**Artículo V: ACTIVATED CARBON SUPPORTED METAL CATALYSTS FOR
REDUCTION OF NITRATE IN WATER WITH HIGH SELECTIVITY TOWARDS N₂**

Pag. 247-266

1. Introduction

2. Experimental

2.1. Materials

2.2. Catalyst preparation and characterization

2.3. Nitrate reduction experiments

3. Results and discussion

3.1. Effect of the support

3.2. Effect of total metal content and Pd/Cu ratio

3.3. Bimetallic Pd-Sn and Pd-In catalysts

4. Conclusions

References

CONCLUSIONES/CONCLUSIONS.....269

ANEXO I.....277
CURRICULUM OBTENIDO DURANTE EL PERIODO DE TESIS DOCTORAL

Los índices de calidad de las revistas en las que se han publicado o están en trámites de publicación los artículos que se recogen la presente memoria, se presentan en la siguiente tabla.

	Revista	Año	Índice de Impacto
Artículo I: Diuron multilayer adsorption on activated carbon from CO ₂ activation of grape seeds.	*		
Artículo II: Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: application of diuron from water.	Chemical Engineering Journal	2012	3.461
Artículo III: Mechanistic understanding of the behavior of diuron in the adsorption from water onto activated carbon.	Chemical Engineering Journal	2012	3.461
Artículo IV: Identification of by-products and toxicity assessment in aqueous-phase hydrodechlorination of diuron with palladium on activated carbon catalysts.	Chemosphere	2013	3.206
Artículo V: Activated carbon supported metal catalysts for reduction of nitrate in water with high selectivity towards N ₂ .	Applied Catalysis B: Environmental	2013	5.625

*Manuscrito terminado pendiente de envío.

Resumen/Summary

La progresiva falta de recursos hídricos de calidad destinados al consumo humano, así como el creciente consumo de agua por parte de la industria, la agricultura y la población plantean un reto a la tecnología actual de tratamiento de aguas. Además, la continua aparición de nuevos contaminantes plantea nuevos temas de interés para la comunidad científica. La contaminación de aguas por pesticidas, particularmente por herbicidas clorados, y por nitratos tiene un impacto negativo sobre el medio ambiente y la salud. Por ello es necesario adoptar estrategias que reduzcan al mínimo los impactos diversos que tienen sobre el bienestar humano y los medios naturales.

Una familia de contaminantes que ha despertado un gran interés son los pesticidas. En las zonas agrícolas, y debido al uso indiscriminado de herbicidas, estos compuestos se encuentran ampliamente distribuidos en el medio natural, tanto en aguas como en suelos. Los problemas más frecuentes están relacionados con la contaminación de aguas subterráneas y superficiales. El herbicida clorado diuron ha sido utilizado ampliamente durante décadas para el control de malas hierbas en muy diversos cultivos, así como en carreteras, autopistas, ferrocarriles, etc., dando lugar a problemas de contaminación frecuentes.

Otro contaminante importante a considerar es el ion nitrato, que aparece en concentraciones superiores a las recomendadas para el consumo humano tanto en aguas superficiales como en subterráneas en buena parte del territorio europeo. En determinadas concentraciones puede causar eutrofización de los ríos y lagos, siendo además perjudicial para la salud humana, ya que puede ser el responsable de la metahemoglobinemia, relacionada con una deficiencia de oxígeno en la sangre y que afecta especialmente a niños de corta edad.

Por otra parte, los carbones activados han tomado un papel relevante en el tratamiento avanzado de aguas, tanto por su utilización como adsorbentes, como por las propiedades que proporcionan a catalizadores cuando se emplean como soportes catalíticos. La preparación de carbones activados cuenta con una madurez científico-tecnológica destacada, pero con retos aún en la identificación de materiales precursores que garanticen disponibilidad y que aporten propiedades de interés con vistas a la aplicación. La preparación de carbones activados granulares es uno de los puntos de interés, dado el mayor valor añadido de dichos materiales.

La presente tesis doctoral se centra en la preparación de carbones activados granulares y en su empleo para la eliminación del herbicida clorado diuron de aguas mediante dos técnicas de

tratamientos: la adsorción y la hidrodechloración catalítica. En el primero de los tratamientos el carbón activado es utilizado como adsorbente, mientras que en la hidrodechloración catalítica se utiliza como soporte de catalizadores con fase activa de Pd. Asimismo, se evalúan catalizadores bimetalicos soportados sobre dichos carbones activados para su empleo como catalizadores en la reducción de nitrato en agua.

El tratamiento de las aguas contaminadas por adsorción sobre carbones activados es una de las tecnologías disponibles más adecuadas para la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos de las aguas. Se considera que el carbón activado es uno de los mejores adsorbentes por su relación entre eficacia y coste. El presente trabajo persigue obtener carbones activados a partir de semillas de uva, un residuo biomásico abundante, de bajo coste y que puede proporcionar materiales granulares con una morfología singular que favorece de forma importante su aplicación. La activación se llevó a cabo mediante procesos físicos y químicos convencionales.

En la activación física de las semillas de uva, se utilizó el dióxido de carbono como agente gasificante. Se estudió la influencia del tiempo de contacto (entre 1 y 3 horas) y la temperatura de activación (750-900 °C). La activación química se realizó mediante impregnación con ácido fosfórico a diferentes relaciones másicas (1:1-1:4) y a diferentes temperaturas de carbonización (350-550 °C).

Los carbones activados preparados mediante ambos métodos presentaron morfología granular, con tamaños de partícula de varios milímetros, y un buen desarrollo de la superficie específica, con áreas BET de hasta 714 m²/g en el caso de la activación física y de hasta 1139 m²/g en la activación química. También mostraron una estructura “egg-shell” en la que el material poroso está distribuido en una capa externa de 200-400 µm, lo que resulta muy conveniente con vistas a mejorar las condiciones de difusión interna. Los carbones activados con mayor desarrollo de superficie específica se seleccionaron para los estudios posteriores de aplicación.

Con objeto de conocer más acerca del proceso de adsorción del diuron por los diferentes adsorbentes empleados, se estudiaron como variables del proceso la temperatura de adsorción, la concentración inicial del diuron, el pH y la naturaleza del carbón activado. Se describió el equilibrio utilizando diversos modelos: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), Brunauer, Emmett y Teller (BET) y Guggenheim, Anderson y de Boer (GAB). A partir de la discriminación de modelos se evaluaron parámetros termodinámicos del sistema tales como energía libre, entalpía y entropía.

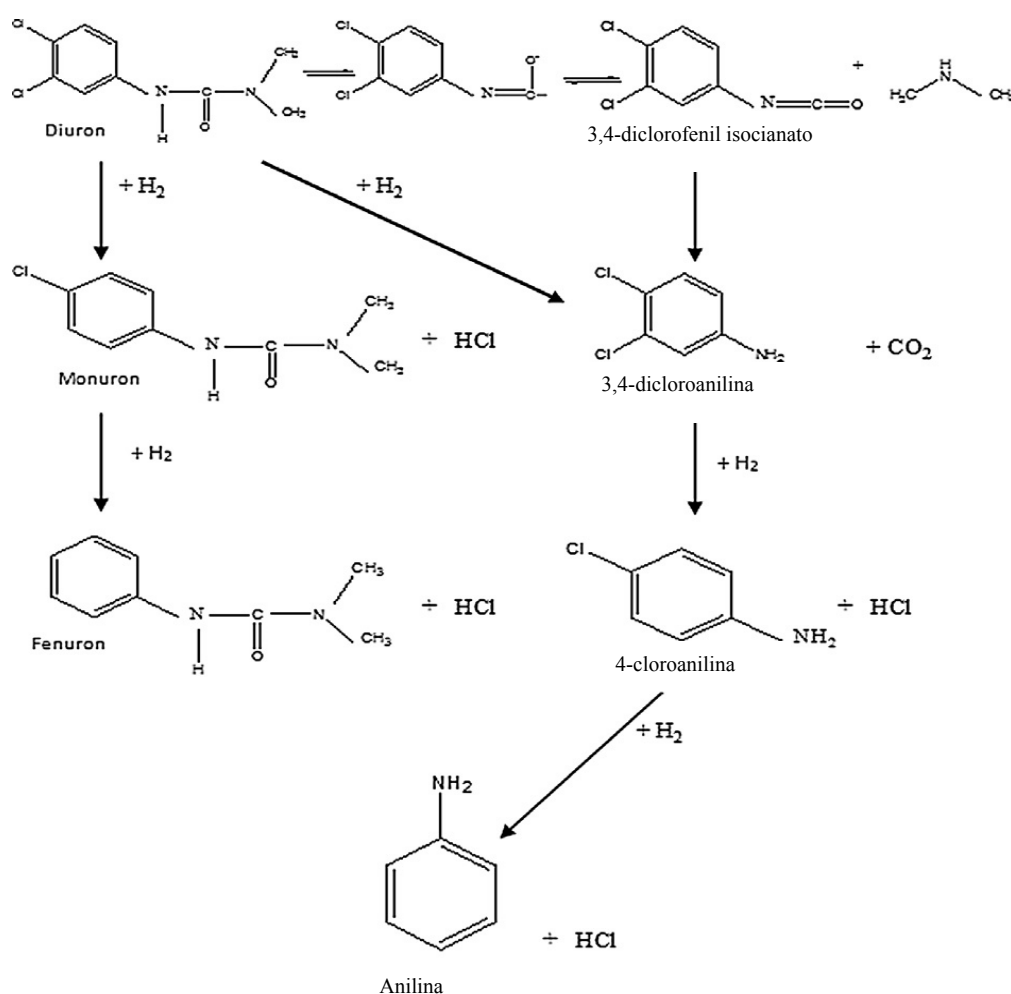
Como aspectos más destacables del estudio del equilibrio, se encontró que la capacidad de adsorción aumenta con la temperatura, y que a 15 °C la adsorción responde a una isoterma de tipo L-3. El aumento de la temperatura hasta 45 °C da lugar a una participación significativa de la adsorción cooperativa, por lo que la isoterma pasa a ser del tipo S-3. Estos fenómenos se interpretaron utilizando la metodología COSMO-RS. El análisis mostró que la capacidad de adsorción aumenta con el aumento de la temperatura debido a la formación de mayor número de confórmers con geometría plana, lo que favorece las interacciones con el carbón activado y entre las propias moléculas de diurón, lo que da lugar a una adsorción cooperativa con formación de multicapas.

Por lo que se refiere a la cinética de adsorción, se realizaron estudios discontinuos en los que se ha encontrado una buena descripción del sistema mediante los modelos de segundo-orden y de difusión intrapartícula. Los valores de constante de velocidad confirman que la estructura “egg-shell” del adsorbente favorece la aplicación de los carbones activados como adsorbentes.

Los carbones activados preparados mediante la activación química se utilizaron también como soportes catalíticos para tratamientos avanzados de aguas, en concreto para la hidrodecloración de diurón y la reducción catalítica de nitratos.

La hidrodecloración de diuron en fase acuosa se estudió empleando catalizadores basados en Pd. Para el estudio de la reacción se seleccionaron distintas variables, señaladas como las más influyentes en estudios bibliográficos previos, a saber, la temperatura (30-100 °C), tiempo espacial (78-311 kg_{cat}.h/mol) y el tipo del soporte. La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo integrado en un equipo automatizado que permite controlar las condiciones de operación (presión, temperatura del horno, temperatura del lecho, caudal de alimentación, caudal de gases y tiempo espacial).

Los catalizadores basados en el carbón activado preparado mediante activación química de semillas de uva mostraron una conversión completa del diurón cuando la temperatura de operación aumenta por encima de 50 °C, aunque sufriendo una desactivación significativa con el tiempo. En base a la distribución de productos obtenidos, se propuso el siguiente esquema de reacción:



La hidrodechloración de diuron dio lugar a dos rutas de reacción; una de ellas conduce a la formación del compuesto fenuron y otra a la formación de anilina. Se demostró que la ruta de formación de fenuron (a partir del monuron) esta favorecida con el aumento de la temperatura y el tiempo-espacial. Asimismo, se evaluó la toxicidad de los productos de reacción, siendo la ruta de la formación del fenurón la que dio lugar a una disminución más significativa de la ecotoxicidad y a una mayor biodegradabilidad.

En cuanto a la reducción catalítica de nitrato o hidrodesnitrificación, se prepararon varios catalizadores bimetalicos basados en combinaciones de Pd con un segundo metal (Pd-Cu, Pd-Sn, Pd-In) con diferentes contenidos de dichos metales, soportados sobre dos tipos de carbones activados. El catalizador de Pd-Cu destacó por su actividad en la reducción de nitratos y por la baja selectividad a amonio, favorecida esta última por concentraciones bajas de Cu. Otro aspecto destacado fue la ausencia de nitritos en los productos de la reacción. Este comportamiento fue asociado a la composición química del soporte y a la acidez del medio de reacción y del catalizador, lo que muestra el potencial de aplicación de los carbones activados.

The progressive scarcity of quality water resources for human consumption and the growing consumption of water by industry, agriculture and population pose a challenge to current water treatment technology. Moreover, the continuous occurrence of new contaminants results in new topics of interest for the scientific community. Water contamination by pesticides, particularly by chlorinated herbicides, and nitrate has a negative impact on the environment and health. It is therefore necessary to adopt strategies that minimize the impacts that they have on human welfare and natural resources.

A family of pollutants that has gathered great interest is pesticides. In agricultural areas, and due to the indiscriminate use of herbicides, these compounds are widely distributed in the environment, both in water and soil. The most common problems are related to the contamination of ground and surface waters. Chlorinated herbicide diuron has been widely used for decades to control weeds in a variety of crops, as well as roads, motorways, railways, etc., resulting in frequent contamination problems.

Another important concern is nitrate ion, which is in concentration higher than that recommended for human consumption in both surface water and groundwater in wide areas of Europe. Above certain concentration, nitrates can cause eutrophication of rivers and lakes, besides it is harmful to human health because it can be responsible for methemoglobinemia, which is associated with a deficiency of oxygen in blood affecting especially young children.

Activated carbons have an important role in advanced wastewater treatment, due to their use as adsorbents and to the unique properties conferred to catalysts when used as catalyst supports. The preparation of active carbons has an outstanding scientific and technological maturity, but there are still challenges in the identification of starting materials to ensure availability and to develop additional properties of interest with the view in the application. The preparation of granular activated carbons is a hot topic, given the added value of such materials.

This thesis focuses on the preparation of granular activated carbons and on their use for the removal of chlorinated herbicide diuron from water using two techniques: adsorption and catalytic hydrodechlorination. In the first treatment, the activated carbon is used as an adsorbent, whereas in the catalytic hydrodechlorination it is used as a catalyst support for Pd

active phase. Likewise, supported bimetallic catalysts supported on these activated carbons are evaluated for their use as catalysts in the catalytic reduction of nitrate in water.

Treating contaminated water by adsorption on activated carbon is one of the most appropriate technologies available for the removal of organic and inorganic compounds from water. It is considered as one of the most cost effective methods. This work seeks to obtain activated carbons from grape seeds, an abundant biomass residue with low cost that can provide granular materials with unique morphology, which favors significantly application. Activation was carried out using conventional chemical and physical processes.

Physical activation of grape seeds was carried out using carbon dioxide as a gasifying agent. The variables studied were activation time (between 1 and 3 hours) and temperature (750-900°C). Chemical activation was conducted by impregnation with phosphoric acid at different mass ratios (1:1-1:4) and carbonization temperatures (350-550 ° C). The activated carbons prepared by both methods showed granular morphology, with particle sizes of several millimeters, and a good development of the specific surface area, with BET surface values of up to 714 m² / g in the case of physical activation, and up to 1139 m² / g for chemical activation. They also showed an egg-shell structure where the porous material is distributed at an outer layer of 200-400 microns, which is highly desirable in order to improve the internal diffusion. The activated carbons that exhibited the highest surface area development were selected for further application studies.

In order to learn on the adsorption of diuron, the process variables studied were temperature, initial concentration of diuron, pH and the nature of activated carbon. Equilibrium was described using various models: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (DR), Brunauer, Emmett and Teller (BET) and Guggenheim, Anderson and de Boer (GAB). Once models were discriminated thermodynamic parameters such as free energy, enthalpy and entropy were calculated.

As the most noteworthy aspects regarding the study of equilibrium, it was found that the adsorption capacity increases with temperature and that at 15 °C the adsorption isotherm corresponds to a type L-3. Increasing the temperature to 45 °C gives rise to a significant cooperative adsorption, with a transition to S-3 isotherm type. These phenomena were interpreted using the COSMO-RS methodology. The analysis showed that the adsorption capacity increases with the temperature due to the formation of larger number of conformers with planar geometry,

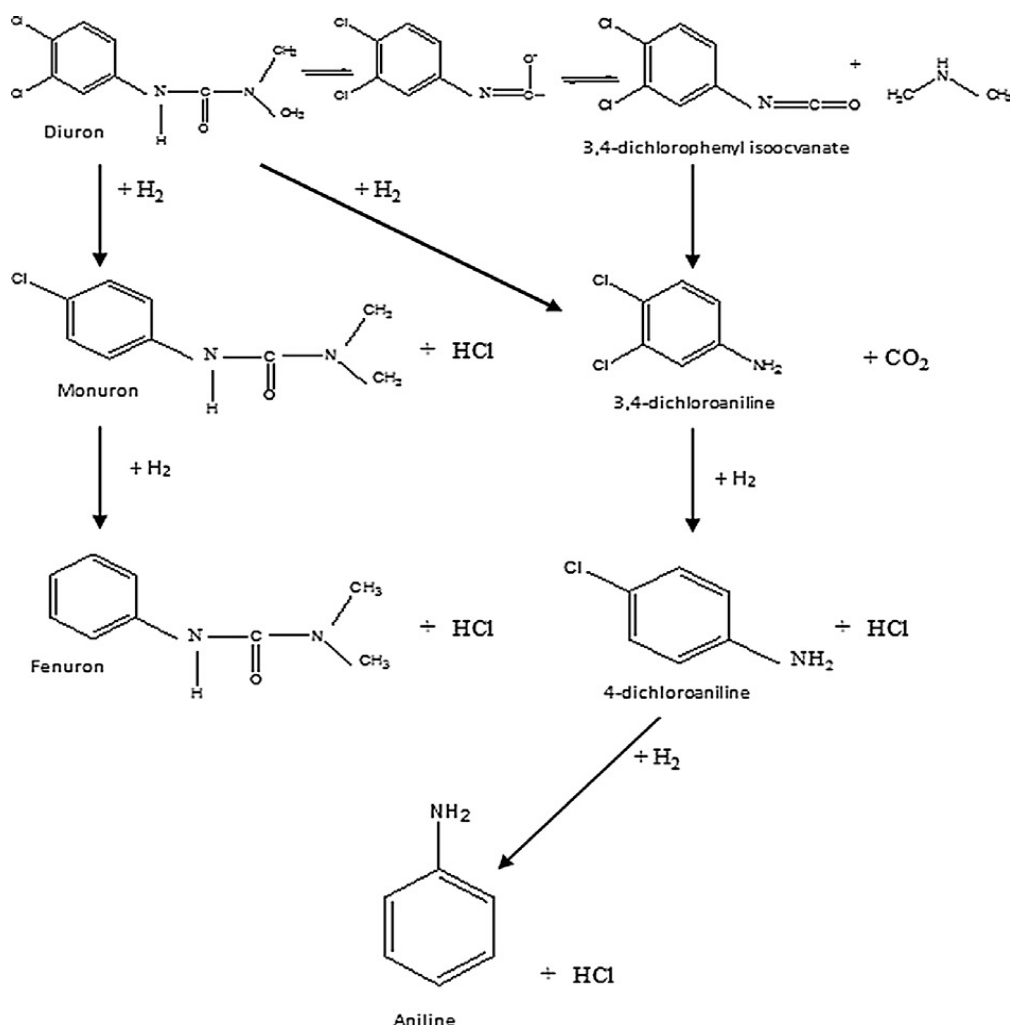
which favors interactions with activated carbon and between diuron molecules, giving rise to cooperative adsorption and multilayer formation.

With regard to adsorption kinetics, they were conducted in discontinuous mode. A good description of the system was observed using the second-order and intraparticle diffusion models. The rate constant values confirmed that the egg-shell structure of the adsorbent favors the application of activated carbon as adsorbent.

Activated carbons prepared by chemical activation were also used as catalyst supports in advanced water treatment, i.e. for the hydrodechlorination of diuron and the catalytic reduction of nitrate.

Diuron hydrodechlorination in aqueous phase was studied using Pd based catalysts. The reaction conditions were selected according to previous literature studies. Thus the variables studied were temperature (30-100 °C), space time (78-311 kgcat.h / mol) and the type of support. The reaction was carried out in a fixed bed reactor integrated into an automated equipment provided with control the operating conditions.

The catalysts based on the activated carbon prepared by chemical activation of grape seed showed complete conversion of diuron when the operating temperature was set above 50 °C, although they suffered a significant deactivation with time. Based on the distribution of products obtained, the following reaction scheme was proposed:



Diuron hydrodechlorination resulted in two reaction routes, one of them leading to the formation of fenuron and the other to the formation of aniline. It was shown that the formation of fenuron (from monuron) is favored by the increase in temperature and space time. We also evaluated the toxicity of the reaction products, with the fenuron route resulting in a more significant decrease of ecotoxicity and in a higher biodegradability.

In relation to the catalytic reduction of nitrate, or hydrodenitrification, bimetallic catalysts based on various combinations of Pd with a second metal (Pd-Cu, Pd-Sn, Pd-In) were prepared. The metal load was adjusted to different contents, all the catalysts being supported on activated carbons. The Pd-Cu catalyst was of particular interest due to its activity in the reduction of nitrates and the low selectivity to ammonium. Such selectivity was favored by low concentrations of Cu. Another point of interest was the absence of nitrite in the reaction products. This behavior was related to the chemical composition of the support and the acidity of the reaction medium and the catalyst, which shows the application potential of the activated carbons.

CAPÍTULO 1.

TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS

TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS

1.1. Estado actual del agua

La necesidad de agua dedicada a la actividad humana ha aumentado durante las últimas décadas. El uso humano, industrial, municipal y agrícola genera aguas residuales que luego son vertidas a aguas superficiales, en ocasiones sin tratamiento previo.

De toda el agua del planeta, solo una mínima parte es aprovechable puesto que las aguas saladas suponen un 97,5% del total. Del 2,5% restante, agua dulce, el hielo de las regiones polares constituye un 68,7%, las aguas subterráneas un 30,1%, y el resto se encuentra como agua continental en lagos, ríos y en el suelo; lo que reduce considerablemente la disponibilidad de las reservas de agua dulce [1]. La **Figura 1.1** muestra una aproximación de la distribución del agua en la Tierra.

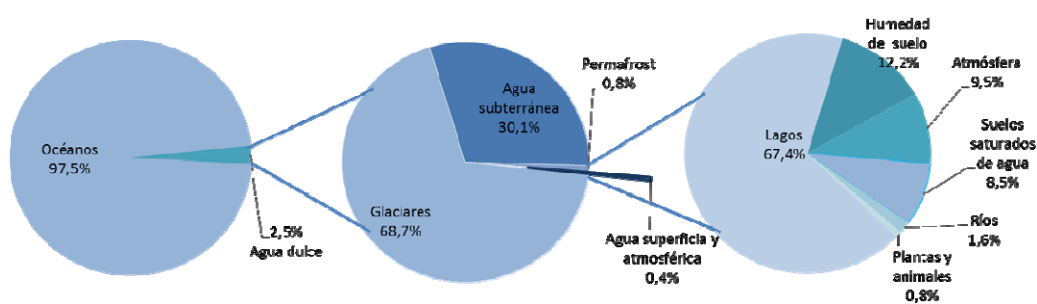


Figura 1.1. Distribución del agua en la Tierra [1].

Aunque menos del 1% del agua del planeta está disponible para el consumo humano, se trata, no obstante, de un enorme volumen. En otros términos, se estima que unos 112 millones de km³ de agua de los 35 mil millones de km³ que mueve anualmente el ciclo del agua, son aprovechables y pueden ser considerados como un recurso renovable [2].

La Unión Europea en la Directiva marco de actuación en el ámbito de la política del agua establece que ésta no es un bien comercial como los demás, sino un patrimonio que hay que conservar, defender y tratar como tal. La falta de agua es uno de los mayores problemas a los que se enfrenta actualmente la población mundial y, según la UNESCO, se espera que la demanda de este elemento en el año 2025 sea un 56% superior al suministro actual [3].

Los usos del agua en diferentes sectores aparecen reflejados en la **Tabla 1.1** donde se aprecia que la agricultura consume la mayor parte del agua, seguida de los procesos industriales. En España, el consumo de agua en agricultura es el 60% del consumo total y el 40% que queda se reparte entre las aplicaciones en el sector industrial y el consumo doméstico.

Tabla 1.1. Distribución del consumo de agua por sectores [4].

Consumo de agua (%)				
Región	Agricultura	Industria	Uso doméstico	Km ³ consumidos/año
Mundo	70	20	10	3829
Europa	32	53	15	418
España	60	30	10	22

1.2. Contaminación del agua

La contaminación de agua constituye un problema prioritario en materia de medio ambiente, ya que se trata de un bien relativamente escaso utilizado de forma cada vez más intensiva durante las últimas décadas.

Los principales fenómenos causantes de la contaminación del agua están relacionados con el crecimiento de los núcleos de población, que aumentan la cantidad de aguas residuales; con los suelos contaminados; con el cultivo intensivo de la tierra, debido a que el exceso de nutrientes es arrastrado por las aguas de lluvia o riego y llega hasta los acuíferos; con la ganadería; con la generación de aguas contaminantes por la industria [5] y con la contaminación de los acuíferos por la intrusión marina [6].

Los contaminantes del agua se pueden clasificar atendiendo a su naturaleza o de acuerdo a su origen. Según su naturaleza los contaminantes del agua se pueden clasificar en tres grupos:

- *Contaminantes de tipo físico:* contaminación térmica, la turbidez o el color.
- *Contaminantes de tipo biológico:* son todos los seres vivos que causan enfermedades (patógenos), pueden ser bacterias y virus.
- *Contaminantes de tipo químico:* que a su vez pueden dividirse en:
 - Orgánicos: disolventes, fenoles, compuestos orgánicos biodegradables, pesticidas, etc.
 - Inorgánicos: sales, metales, etc.

- Nutrientes: nitratos y fosfatos.

Según su fuente de producción, los contaminantes se pueden clasificar en:

➤ *Contaminación de origen urbano*: producida por las aguas residuales generadas en los núcleos de población. En general, este tipo de aguas suelen ser biodegradables, sin embargo, cada vez son más frecuentes en su composición la presencia de productos químicos como productos de limpieza, fármacos o cosméticos que dificultan los tratamientos convencionales de depuración.

➤ *Contaminación de origen industrial*: produce un mayor grado de impacto medioambiental debido a la introducción de una gran variedad de sustancias tóxicas: materia orgánica, metales pesados, radiactividad, aceites, grasas, ácidos, bases, etc. Entre las industrias más contaminantes destacan las petroquímicas, energéticas, papeleras, metalúrgicas, textiles y mineras.

➤ *Contaminación de origen agrícola y ganadero*: incluye la contaminación por el uso de fertilizantes y pesticidas, purines de animales estabulados y otros residuos agrícolas. Estas sustancias a largo plazo pueden contaminar las aguas subterráneas. Los contaminantes agrícolas se distinguen por su carácter no puntual sino difuso y sus efectos se extienden sobre zonas muy amplias.

Entre los muchos contaminantes que plantean serios problemas de contaminación de aguas, se puede citar los productos fitosanitarios y los nitratos. De ambos tipos de contaminantes se tratará a continuación.

1.2.1. Contaminación por productos fitosanitarios

Los productos fitosanitarios (o pesticidas) se emplean para el control de plagas en la agricultura intensiva desde los años 50 y su uso ha ido en aumento, 6-8% por año, en los últimos años [7]. En concreto, la agricultura en invernaderos, que requiere aproximadamente 200 veces más cantidad de pesticidas que la agricultura tradicional, ha crecido de manera exponencial en los países del área Mediterránea en los últimos años. Diferentes estudios en países de la UE han mostrado la presencia de estos compuestos en aguas superficiales, incluyendo desde acequias y arroyos adyacentes a campos de cultivo [8] hasta ríos y lagos [9]. Parte de la contaminación a gran escala resulta de fuentes puntuales y de usos no agrícolas de pesticidas [10], incluyendo el lavado de envases (10-100 mg/L), efluentes de industrias agrícolas (10-100 mg/L) y de plantas de fabricación de pesticidas (1-1000 mg/L) [11]. La contaminación difusa también es importante,

procedente principalmente de la aplicación en forma de aerosol en los campos de cultivo, la escorrentía superficial y el filtrado a los colectores.

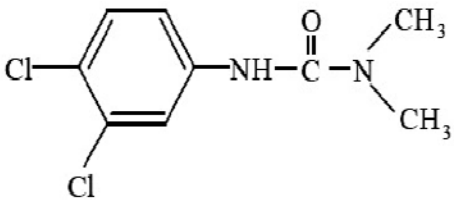
Los beneficios del uso de productos agroquímicos son evidentes en términos de incremento de la productividad agrícola y mejora de salud pública en el control de enfermedades (malaria, fiebre amarilla y dengue). Sin embargo, la presencia de residuos de pesticidas en suelo, agua y aire ha generado riesgos potenciales tanto para la salud humana como desde una perspectiva medioambiental, debido a que se trata de compuestos tóxicos y no biodegradables [12-14]. Entre los posibles efectos crónicos de estos compuestos se encuentran la carcinogénesis, la neurotoxicidad, y los efectos en la reproducción y desarrollo celular, particularmente en los primeros años de vida [15], daños que pueden producirse incluso a bajas concentraciones. Además, el uso indiscriminado de pesticidas ha generado problemas de resistencia y resurgimiento de antiguas plagas. A esto se suma la contaminación de las aguas subterráneas, grave problema ya que la vida media de estos compuestos suele ser de varios años, suponiendo una amenaza para la mitad de la población mundial, que se abastece del agua procedente de acuíferos [16].

Los pesticidas pueden clasificarse como herbicidas, fungicidas, acaricidas e insecticidas, de acuerdo con la actividad biológica específica que desempeñan sobre la especie frente a la que actúan. También pueden clasificarse en función de su composición química distinguiéndose numerosos grupos, como fenilureas, amidas, triazinas, derivados del ácido fenoxiacético, sustancias clorofenólicas y carbamatos, entre otros.

Desde su descubrimiento en los años 50, los compuestos derivados de la fenilurea se han utilizado ampliamente para prevenir el crecimiento de plantas indeseadas. El diurón es un herbicida comercial de amplio espectro de actuación perteneciente a la familia de las fenil-ureas con una toxicidad letal y posee gran persistencia en el medio ambiente. Representa un buen ejemplo de la familia de pesticidas que generan serios problemas como contaminantes de las aguas, por lo que se ha tomado aquí como referencia en esta tesis.

Su primer registro comercial fue en 1951 [17] y fue comercializado por E.I. Du Pont de Nemours y Co en 1954. En la **Tabla 1.2** se representa la estructura molecular del diuron junto con sus propiedades físico-químicas más importantes.

Tabla 1.2. Propiedades físico-químicas del diurón.

Estructura	Características	Valor
	Nombre químico	3-(3,4-dicloro-fenil) 1,1-dimetil-urea
	Fórmula molecular	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O
	Peso molecular (g/mol)	233,1
	Grupo químico	Urea, cloro
	Punto de fusión (°C)	158 – 159
	Presión de vapor (mPa)	0,01
	Solubilidad en agua (mg/L) a 25 °C	37,4
	Solubilidad en acetona (g/kg)	53,0
	Coefficiente de reparto octanol/agua K _{OW}	2,6 (25°C)

El diurón se utiliza en varios cultivos tales como caña de azúcar, algodón, plátano, menta, alfalfa, legumbre, cereales, piña, maíz y sorgo. También se emplea con fines no agrícolas para la eliminación de malas hierbas en carreteras, autopistas, ferrocarriles y campos de golf [18]. Con los estándares modernos, el diuron se utiliza a dosis altas de 0,5-5 kg/ha, lo que aumenta la posibilidad de su acumulación conduciendo a niveles tóxicos [19].

1.2.2. Contaminación por nitratos

La contaminación de aguas por nitratos, es uno de los problemas más importantes que han aparecido últimamente en el campo de la contaminación del agua a nivel mundial. Esta contaminación se debe sobre todo al uso de fertilizantes agrícolas y a las explotaciones ganaderas, que han interferido en el ciclo del nitrógeno sobrecargándolo, tal como se muestra en la **Figura 1.2.**

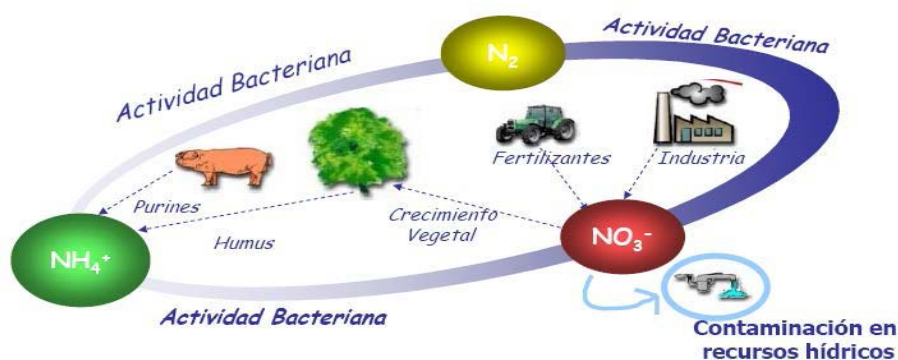


Figura 1.2. Esquema del ciclo de nitrógeno.

Dentro de las fuentes de contaminación por compuestos nitrogenados se pueden destacar dos tipos: las puntuales, asociadas a actividades industriales y urbanas, y las difusas, asociadas a las actividades de origen agrario.

La presencia del nitrato en agua de consumo se asocia con frecuencia con la contaminación por el uso excesivo de fertilizantes agrícolas y a las explotaciones ganaderas [20]. En los últimos años se ha potenciado una agricultura intensiva basada en la disponibilidad de fertilizantes sintéticos de alto rendimiento y en el cultivo de especies vegetales de rápido crecimiento y de creciente rentabilidad para el agricultor. Este rápido e intenso desarrollo agrícola ha generado una serie de efectos nocivos con implicaciones medioambientales negativas. También en lo referente a la ganadería, el volumen y el número de actividades ha aumentado de forma considerable, constituyendo una fuente potencial de contaminación de aguas superficiales y subterráneas.

En particular, la presencia de compuestos nitrogenados en las aguas subterráneas pueden venir de [21, 22]:

- Los compuestos nitrogenados de origen atmosférico, especialmente importante en áreas industriales.
- Los vertidos inadecuados de las actividades industriales o el almacenamiento de materias primas sin el debido control. Los vertidos a cauces superficiales, o directamente al suelo, de efluentes urbanos con o sin tratamiento previo.
- La inadecuada gestión de lixiviados procedentes de vertederos de residuos sólidos urbanos.
- El excedente de nitrógeno procedente de fertilizantes, no asimilado por los cultivos y lixiviado a los acuíferos a través de la zona no saturada.
- Los efluentes originados en las explotaciones ganaderas intensivas, por acumulación e incorrecta eliminación de los mismos.

De manera general, las prácticas agropecuarias se consideran las principales responsables de la contaminación por nitratos en las aguas subterráneas. Esto se sustenta, entre otros argumentos, en la relación existente entre el incremento del contenido en nitratos en las aguas y el aumento de la superficie del suelo agrícola, el aumento del consumo de fertilizantes y la aparición de explotaciones de ganadería intensiva [21-22].

El nitrato, como sustancia de origen natural, se encuentra como componente de los alimentos en los productos cárnicos, lácteos, verduras, cereales y frutas, y a excepción de algunos

tipos de verduras (remolacha, apio, lechugas y espinacas entre otras), las concentraciones en las que se presenta son muy bajas. En la actualidad la recomendación de FAO/OMS es que la cantidad máxima de nitratos que se debe ingerir es de 0-3,7 mg de nitratos/kg de peso corporal.

Los nitratos en determinadas concentraciones son perjudiciales para la salud humana especialmente en los sectores más sensibles de la sociedad (niños y ancianos) ya que puede causar la enfermedad denominada metahemoglobinemia (cianosis infantil). Esta enfermedad está asociada a la reducción del transporte de oxígeno por la sangre debido a la formación de nitritos [23]. Asimismo, un exceso de nitratos puede causar la formación endógena de N-nitrosocompuestos tales como nitrosaminas, con efecto cancerígeno [23- 26]. Además, según Preul et al. [23] los nitratos que están presentes en un gran número de recursos hídricos, pueden causar una eutrofización nociva de las aguas superficiales.

1.3. Marco legal

La contaminación, ya sea causada por la actividad humana o por los procesos geoquímicos que se desarrollan en la naturaleza, produce como consecuencia directa un impacto negativo sobre el medio ambiente. La legislación actual impone normas, cada vez más restrictivas, con el fin de prevenir y limitar las emisiones que conllevan la contaminación de agua, tierra y aire [27]. A continuación se detallan las normativas aplicadas en el caso de la contaminación por herbicidas clorados y por nitratos.

Productos fitosanitarios: herbicidas clorados

En respuesta al aumento constante de herbicidas encontrados en las aguas, la Unión Europea [28] establece un umbral límite máximo de 0,1 µg/L para cualquier herbicida en agua potable, y una concentración total de 0,5 µg/L para la suma de todos los herbicidas, incluyendo los productos de degradación, sin embargo a menudo son detectadas concentraciones más altas.

Dentro del ámbito europeo los herbicidas están sometidos a un proceso de doble autorización, en el que los estados permiten los herbicidas, que sólo pueden contener sustancias activas autorizadas a nivel comunitario. Las sustancias permitidas se incluyen en el Anexo I de la Directiva 91/414. Este Anexo ha sido modificado por la Directiva 2008/91/CE donde se incluye la sustancia activa diuron. Esta Directiva 2008/91/CE se entró en vigor el 1/10/2008, y la caducidad de la inclusión es en el 30/09/2018, y sus principales elementos son:

PARTE A: sólo se podrán autorizar los usos como herbicida en cantidades no superiores a 0,5 kg/ha (media por área).

PARTE B: para la aplicación de los principios uniformes del anexo VI, se tendrán en cuenta las conclusiones del informe de revisión del diurón y, en particular, sus apéndices I y II, tal y como fue adoptado por el Comité permanente de la cadena alimentaria y de sanidad animal el 11 de julio de 2008.

En esta evaluación general, los Estados miembros deberán prestar especial atención a:

- La seguridad del operario cuando las condiciones de utilización exijan, en su caso, el uso de equipos de protección individual.
- La protección de los organismos acuáticos y de las plantas no diana.

En su caso, las condiciones de autorización incluirán medidas de reducción del riesgo.

Entre los herbicidas con elevado potencial contaminante del agua, el diuron, merece especial atención puesto que la directiva marco del agua 2008/105/CE clasifica el diuron como sustancia prioritarias, debido al riesgo que puede derivarse de su presencia para el medio acuático o al captar esta agua para producir agua potable.

Los nitratos

En la Unión Europea la protección de las aguas contra la contaminación por nitrato de origen agrícola viene regulada fundamentalmente por dos directivas:

- La Directiva 91/676/CEE o Directiva de Nitratos, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación por nitrato de origen agrícola.
- La Directiva 2000/60/CE o Directiva Marco de Agua (DMA), que establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.

Por otra parte, el reglamento CE 1782/2003, reglamento básico de la reforma de la Política Agraria Común, también establece regulaciones orientadas al desarrollo de unas buenas prácticas agrarias y medioambientales de cara a la protección de los recursos hídricos.

Dentro de la legislación española, se encuentra el Real Decreto 261/1996, de 16 de febrero, sobre protección de las aguas contra la contaminación producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias. Se trata de una trasposición de la Directiva 91/676/CEE. Este RD

261/1996, tiene por objeto establecer las medidas necesarias para prevenir y corregir la contaminación de las aguas, continentales y litorales, causada por los nitratos de origen agrario, donde se identifican las zonas afectadas y las vulnerables, se definen códigos de buenas prácticas y programas de acción. En el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, tanto si es directo como si es sometido a tratamiento previo. En la **Tabla 1.3** se resumen los niveles de concentración máxima admisible para el caso de nitratos, nitritos y amonio en aguas para el consumo humano según el Real Decreto 1744/2003.

Tabla 1.3. Máximos permitidos de sustancias nitrogenadas en agua de consumo humano [29].

Compuesto	Máximo permitido (mg/L)
Nitratos	50
Nitritos	0,1
Amonio	0,5

La máxima concentración permitida de nitratos en las aguas de consumo humano en los países de la UE es de 50 mg/L [30], mientras que para la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) es de 10 mg/L [31] .

Es obvio, pues, la necesidad de nuevas tecnologías de tratamiento de aguas, que puedan ayudar a integrar las estrategias de gestión sostenibles y que faciliten el camino para definir una estrategia para la gestión de aguas contaminadas.

1.4. Tratamiento de aguas contaminadas

A continuación se exponen una serie de alternativas para el tratamiento de aguas contaminadas con herbicidas y con nitratos, presentando todas ellas ventajas e inconvenientes, pero que de manera global, contribuyen al hallazgo de una solución definitiva para el tratamiento de estas corrientes. Se pueden distinguir tres vías de eliminación: los tratamientos físico-químicos; biológicos y químicos, tal y como se muestra en la **Tabla 1.4**.

Tabla 1.4. Tratamientos de eliminación de herbicidas clorados y de nitratos

Tratamiento	Herbicidas clorados	Nitratos
<i>Físico-químico</i>	Intercambio iónico	Intercambio iónico
	Filtros de membranas	Ósmosis inversa
	Adsorción	Electrodialisis
<i>Biológico</i>	Tratamiento biológico	Desnitrificación anaerobia
<i>Químico</i>	Hidrólisis	Reducción química:
	Oxidación química:	<ul style="list-style-type: none"> • Reducción electrocatalítica
	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación húmeda 	<ul style="list-style-type: none"> • Reducción fotocatalítica
	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación supercrítica 	<ul style="list-style-type: none"> • Reducción catalítica
	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación avanzada 	
	Tratamientos sonoquímicos	
	Tratamientos electroquímicos	
	Reducción catalítica (Hidrodecloración)	

1.4.1. Tratamiento de aguas contaminadas por herbicidas clorados

Los métodos de tratamiento de aguas contaminadas por herbicidas se detallan a continuación.

Métodos físico-químicos

Consisten en operaciones de separación en las cuales el contaminante es concentrado o aislado para proceder posteriormente a su recuperación o a su eliminación de manera eficaz, en este grupo están incluidos el intercambio iónico, la tecnología de membranas y la adsorción.

➤ *Intercambio iónico*

El intercambio iónico empleando resinas es un método económico y eficaz para el tratamiento de herbicidas que permite la recuperación de los mismos. En el caso de los herbicidas triazinas en disolución acuosa, Liu et al. [32] emplearon un sistema de intercambio iónico utilizando la resina MIEX con la que verificaron que este método es efectivo en el tratamiento de aguas. Los principales inconvenientes del empleo de esta tecnología son los que se detallan a continuación:

- Inadecuada para el tratamiento de pesticidas clorados.

- La presencia de microorganismos puede reducir la capacidad de intercambio (irreversible) dando lugar a una reducción en la calidad del agua tratada.

➤ *Tecnología de membranas*

Los procesos de membranas se utilizan para la eliminación de pesticidas desde 1970. Estos métodos están ampliamente presentes en los sectores de producción de agua potable y requieren un bajo consumo de energía (presión). Se utilizó este método para la eliminación de los herbicidas: atrazina; isoprotorun y prometrin [33]. El principal inconveniente del empleo de esta tecnología es la generación de un enorme volumen de residuo que no se puede utilizar y requiere tratamientos adicionales.

➤ *Adsorción*

De todos los tratamientos físicos-químicos antes citados, el más utilizado en el tratamiento de aguas contaminadas por herbicidas es el de adsorción, siendo el carbón activado (CA) el adsorbente más utilizado debido a su elevada capacidad para adsorber compuestos orgánicos. Este hecho está relacionado con sus propiedades físicas (elevada superficie específica, volumen de poros y porosidad), además de la importancia que su química superficial tiene en la eliminación de dichos compuestos [34]. La elevada capacidad de adsorción de este material depende, en gran medida, del método de activación y de la naturaleza del precursor empleado. El tratamiento de aguas contaminadas por herbicidas clorados con CA se considera un método técnicamente viable [34-36].

Métodos biológicos

Son los más utilizados para el tratamiento de grandes volúmenes de aguas residuales. Se basan en emplear microorganismos para la degradación de la materia orgánica contaminante. Este tipo de tratamiento es efectivo para el tratamiento de una amplia gama de pesticidas que no pueden ser tratados por las tecnologías químicas o de la membrana.

En el caso del herbicida diuron se ha descrito que puede ser parcial o totalmente degradado por vía aerobia, utilizando para ello distintos tipos de bacterias, entre las que se pueden destacar bacterias acuáticas y *Aeromonas* sp. [37], *Pseudomonas* sp. [38], *Micrococcus* sp. [39], y Cepa de *Arthrobacters* sp. [40]. También se han descrito degradaciones anaerobias de herbicidas mediante la bacteria cepa de *Rhodococcus* [41].

Estos métodos presentan una serie de inconvenientes dado que precisan de grandes superficies y no tratan toda la materia orgánica presente puesto que una parte de la materia orgánica no biodegradable queda sin oxidar. Por otro lado, el uso de bacterias requiere tratamientos posteriores de eliminación de los microorganismos. Todo esto se traduce en un elevado coste de proceso [42].

Métodos químicos

Existen varias técnicas para la eliminación de herbicidas clorados del agua mediante su transformación química, detallándose a continuación:

➤ Hidrólisis

Las reacciones de degradación química más importantes son las de hidrólisis, que puede tener lugar en condiciones tanto ácidas como básicas. Los organofosforados, carbamatos, triazinas, fenil-ureas e hidrocarburos clorados se degradan mediante este tipo de reacciones, que pueden ser aceleradas por la presencia de minerales o de óxidos metálicos.

En estudios de laboratorio [43], se ha demostrado la hidrólisis del diuron en disoluciones acuosas neutra a 25 °C siendo ésta muy lenta y dando como único producto la 3,4-DCA en forma irreversible. Los autores argumentan que la materia orgánica e inorgánica de suelos podría catalizar la degradación química formando ácidos isocianicos o isocianatos que posteriormente son hidrolizados a aminas y CO₂ (**Figura 1.3**).

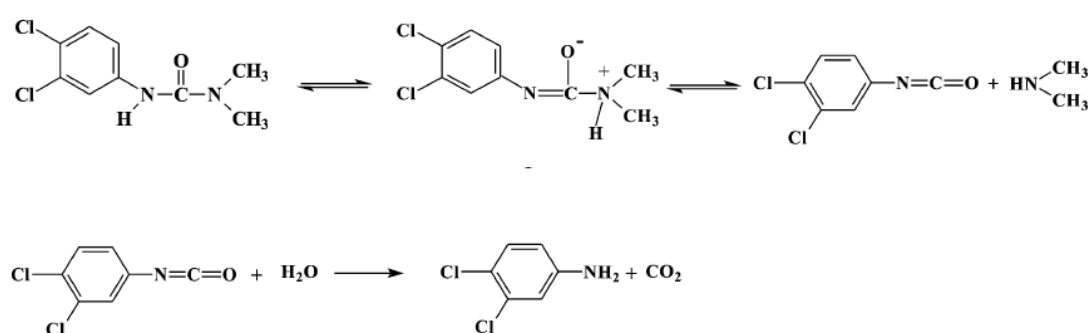


Figura 1.3. Ruta de degradación química del diuron por hidrólisis [43].

Dado que el pH en aguas naturales se oscila entre 5 y 9, la hidrólisis es un proceso de menor importancia en aguas superficiales, aunque puede ser una importante vía de degradación de herbicidas en aguas subterráneas, donde la fotodegradación prácticamente no tiene lugar.

Otras vías importantes para la degradación química de los herbicidas se detallan a continuación.

➤ **Tratamientos de oxidación**

Entre los tratamientos de oxidación, destacan la oxidación húmeda, oxidación húmeda catalítica, oxidación húmeda supercrítica y procesos de oxidación avanzados.

I. *Oxidación húmeda y húmeda catalítica*

Consiste en la oxidación de la materia orgánica en disolución acuosa por medio de una corriente de aire u oxígeno molecular, en un intervalo de presión de 5-200 atm y a temperaturas entre 150-350 °C, variables que afectan significativamente a la eficacia y economía del proceso [44]. Aunque la oxidación de la materia orgánica puede ser completa, debido a limitaciones económicas, generalmente la oxidación es parcial, dando lugar a productos intermedios de reacción que deben eliminarse con un tratamiento posterior.

El empleo de catalizadores en el proceso permite operar en condiciones más suaves de presión y temperatura, reduciendo algunos de los inconvenientes más importantes. Carrier et al. [45, 46] estudiaron la oxidación húmeda catalítica de herbicidas con el catalizador Ru/TiO₂, lo que permitió suavizar las condiciones de operación a 140 °C y 50 bar, obteniéndose una conversión completa del compuesto.

II. *Oxidación supercrítica*

La oxidación supercrítica se lleva a cabo a presión y temperatura superiores a las del punto crítico del agua (221,2 bar y 374,4 °C). En estas condiciones, el agua constituye un medio único de reacción y, tanto la solubilidad como la difusión del oxígeno y de los contaminantes orgánicos a tratar aumentan sustancialmente, siendo factible la oxidación completa de la mayoría de los compuestos orgánicos. Las principales desventajas de este sistema radican en las altas temperaturas y presiones requeridas, que conllevan altos costes de inversión y operación [47, 48, 49]. Diversos trabajos han demostrado una alta eficacia para el tratamiento de dioxinas y herbicidas clorados mediante oxidación supercrítica [50], obteniéndose conversiones del herbicida ácido 2,4-dichlorofenoxiacético (2, 4-D) del 100% en 30 min a 600 °C y 250 bar.

III. *Procesos de oxidación avanzada*

Los procesos de oxidación avanzada (PAOs) surgen como alternativa a los tratamientos convencionales cuando en el efluente existen compuestos tóxicos o refractarios a la degradación. Glaze et al. [51] definieron a los PAOs como "aquellos tratamientos que promueven la generación de radicales hidroxilo en una cantidad suficiente para la purificación del agua, todo ello con unas condiciones de presión y temperatura cercanas a las atmosféricas". Los radicales hidroxilo son poderosos oxidantes químicos, aunque no son selectivos en la oxidación.

Los PAOs presentan ciertas características singulares respecto a otros métodos de eliminación de contaminantes orgánicos tóxicos entre las que se pueden destacar las siguientes [52].

- Se alcanza un alto grado de mineralización;
- Los productos de reacción son, en general menos tóxicos y más biodegradables, por lo que se reduce la toxicidad del efluente;
- Son procesos poco selectivos, por lo que se pueden aplicar para la eliminación simultánea de gran número de compuestos.

Los radicales hidroxilo (OH^\cdot) son altamente inestables debido a su alta reactividad, por lo que deben ser generados "in situ" continuamente mediante reacciones químicas, fotoquímicas o electroquímicas.

La utilidad de PAOs para la degradación del herbicida diuron en agua ha sido estudiada por varios autores y por diferentes técnicas, tales como la fotocatalisis mediante TiO_2 [53-54], el proceso fenton y foto-fenton [55-57], ozonización [55, 58] y su acoplamiento con la fotocatalisis [57, 59].

Sin embargo, se deben tener en cuenta algunas desventajas antes del empleo de estas tecnologías. El coste del reactivo en la ozonización, el consumo de energía en los procesos fotocatalíticos y el control de pH en los procesos Fenton entre otras. La integración de estos tratamientos con sistemas biológicos es una alternativa encaminada a aprovechar la eficacia de estos procesos reduciendo el coste de tratamiento [60].

➤ ***Tratamientos sonoquímicos***

Esta tecnología emplea ondas ultrasónicas de alta potencia (20-2.000 kHz) y aprovecha la cavitación electrohidráulica, es decir, el crecimiento y colapso cíclico de burbujas de gas. Cuando una burbuja de gas implosiona se alcanzan temperaturas y presiones locales muy altas que permiten la degradación de la materia orgánica. Carrier et al. [45] estudiaron la degradación de diuron utilizando esta técnica en atmósfera de aire, consiguieron la máxima eficacia de eliminación (100%) operando con una potencia de 100 W a una frecuencia de 488 kHz.

➤ ***Tratamientos electroquímicos***

Existen diversos trabajos sobre la eliminación de diuron mediante tratamientos electroquímicos, en los que los radicales hidroxilo se generan mediante la aplicación de una corriente eléctrica sobre el efluente acuoso [61-63]. Se ha demostrado que se puede obtener una mineralización del 93% en menos de 10 min para una disolución de 0,7 mmol de diuron.

En otro estudio empleando un reactor discontinuo a escala laboratorio, se oxidó el diuron con una concentración de 180 mg/L en disolución acuosa en presencia de un catalizador de Ru/TiO₂. Para un intervalo de temperatura entre 140 °C y 180 °C, se obtuvieron dos compuestos intermedios 3,4-dicloroanilina y dimetilamina. Tras estos resultados resultó que este método no era el más apropiado para aguas contaminadas por diuron, debido a la mineralización incompleta por la posible lixiviación del metal por las aminas formadas [64].

➤ ***Métodos reductores***

La reducción química consiste en el empleo de un agente reductor, normalmente a presión y temperatura elevadas y en presencia de un catalizador. Esta técnica está ampliamente implantada en procesos industriales en los que, en la mayoría de los casos, se emplea hidrógeno como agente reductor, pudiéndose utilizar también otros, como hidruros metálicos, ácido fórmico y sus sales, hidracina y alcóxidos. Los tratamientos reductores más empleados en la industria son la hidrogenación, hidrodesulfuración, hidrodesnitrificación, hidrodesoxigenación e hidrodeshalogenación. En general, estos procesos (a excepción de la hidrodecloración y en menor medida la hidrodesnitrificación) no se han aplicado en la eliminación de compuestos tóxicos en aguas. Este tipo de tratamientos no constituyen soluciones finalistas sino pasos previos de cara a un tratamiento biológico posterior.

La hidrodecloración consiste en la rotura del enlace carbono-cloro de una molécula orgánica clorada mediante hidrogenación, convirtiéndola en el correspondiente compuesto orgánico sin cloro, que se elimina al medio como HCl. Para ello se requiere un catalizador, siendo los más habituales los de metales nobles (Pd, Pt y Rh) soportados sobre diferentes materiales.

Se han realizado diversos estudios de hidrodecloración de herbicidas clorados en fase acuosa empleando como fase activa Pd y como soporte catalítico CA en la reducción de alacloro, diuron [65-66] y de 2,4,5-triclorofenoxiacético [67]. Asimismo se ha estudiado dicho tratamiento con Pd soportado sobre Al_2O_3 para la transformación del herbicida clopiralid en compuestos fácilmente biodegradables empleando condiciones suaves de presión y temperatura (1 atm y 25 °C) [68].

Por todo ello, en este trabajo se selecciona como tratamiento para la eliminación de diuron en agua, la hidrodecloración catalítica y la adsorción utilizando CA.

1.4.2. Tratamiento de aguas contaminadas por nitratos

Las aguas contaminadas por nitratos se deben tratar si se quieren utilizar para el consumo humano. Para ello existen varias técnicas, las cuales se pueden dividir en tres grupos de técnicas; físico-químicas, biológicas y químicas.

Los tratamientos físico-químicos se caracterizan por ser rápidos y reversibles, sin embargo, son métodos de separación y no de eliminación, por lo que requieren un tratamiento posterior para eliminar los nitratos [69-70]. En este grupo están recogidos los métodos relativos al intercambio iónico, a la ósmosis inversa y a la electrodiálisis. Estos métodos presentan altos costes de instalación-explotación, siendo los que tienen costes más bajos los asociados al proceso de intercambio iónico. Sin embargo, generan residuos indeseables como cloruros y bicarbonatos en las aguas tratadas; los cuales deben ser eliminados antes de distribuir el agua a la población.

El proceso de desnitrificación biológica (ya sea heterótrofo o autótrofo) se reconoce como un método estable y extremadamente efectivo en la reducción de casi el 100% de nitratos sin usar ningún compuesto químico indeseable. Sin embargo, este método no es el idóneo para el tratamiento de aguas para consumo humano por la alta carga de contaminación bacteriológica y de subproductos indeseables [69]. Este proceso en general requiere periodos largos de tiempo, está limitado en los intervalos de temperatura, es muy costoso y requiere mantenimiento permanente.

El tratamiento catalítico presenta ventajas frente al resto, ya que permite optimizar la reacción de reducción selectiva catalítica de nitratos, favoreciendo la selectividad a nitrógeno, además de ser un método económicamente viable. En este grupo están: la electrocatálisis, la fotocatálisis y la reducción catalítica de nitratos a nitrógeno.

- *La reducción electrocatalítica* que consiste en la utilización de un electrodo de carbono soportado con un metal activo para la reducción de los nitratos presentes en el agua. Este proceso está caracterizado por presentar eficiencias bastante bajas en comparación con el uso de la reducción catalítica [71-73].

- *La reducción fotocatalítica*, utilizada para la eliminación de nitratos de aguas residuales, en este caso se usa metanol como agente reductor, obteniendo conversiones de nitrato inferiores al 5% [74]. En este proceso es necesaria la optimización de factores como el tiempo de irradiación, el pH de la disolución, la naturaleza del agente reductor y la naturaleza del metal depositado sobre el catalizador [75], lo que hace muy difícil su utilización para la potabilización del agua.

- *La reducción catalítica de nitratos a nitrógeno*. Ésta es una nueva y atractiva manera de eliminar los nitratos presentes en el agua, pues es un proceso en el que el nitrato es reducido a una sustancia inerte como el nitrógeno y no se genera ningún residuo que deba ser tratado. Esta es la técnica estudiada en esta tesis y por ello se describirá con más detalle en el capítulo 5.

A modo de resumen, en la siguiente tabla se han comparado las principales características de las distintas técnicas utilizadas para la eliminación de nitratos del agua recogidas en bibliografía (**Tabla 1.5**) [76].

Tabla 1.5. Comparación entre los distintos tratamientos de eliminación de nitratos [76].

Tecnología	Intercambio iónico	Ósmosis inversa	Desnitrificación biológica	Reducción catalítica
Estado final del nitrato	Intercambiado y concentrado	Concentrado en desecho	Transformado a N ₂	Transformado a N ₂
Residuo	Salmuera	Salmuera	Lodos bacterianos	Ninguno ^a
Aditivos químicos	NaCl	H ₂ SO ₄ + base	EtOH + H ₃ PO ₄	H ₂
% Eficiencia en la purificación de agua	85-98	75-80	98	98-100
Flexibilidad en los variables de operación	Media	Media	Baja	Alta
Energía usada	Baja	Alta	Media	Alta
Requerimientos de espacio	Limitada	Limitada	Media	Baja
Movilidad	Sí	Sí	NO	Sí
Manejabilidad	Buena	Buena	Mala	Buena
Tipo de operación	Regeneraciones periódicas	Continuo	Continuo	Continuo
Sensibilidad a la desactivación	Media	Alta	Alta	Media
Control automático	Simple	Simple	Complejo	Simple
Tiempo de puesta a punto	Inmediato	Inmediato	Más de 1 mes	Inmediata
Requerimiento de monitorización	Bajo	Bajo	Intensivo	Medio
Selectividad de proceso	Baja	Baja	Alta	Alta
Olores	No	No	Sí	No
Ruido	Algúno	Alto	Ninguno	Ninguno
Coste indicativo ^b (€/m ³)	0,15-0,25	0,4-0,6	0,2-0,3	0,25-0,55

^a posibles subproductos: (NO₂⁻, NH₄⁺).

^b costes estimados para 1000 m³/d procesados.

CAPÍTULO 2.

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS

2.1. Introducción

El CA es un material sólido amorfo preparado artificialmente que se caracteriza por una estructura porosa muy desarrollada, lo que le confiere una elevada superficie específica y capacidad de adsorción. En cuanto a su composición química, consiste principalmente un carbono (87-97%), pero también puede contener otros heteroelementos tales como hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno. El CA es un material muy demandado en comparación con otros materiales carbonosos debido a su bajo coste y a sus características como adsorbente para purificación y separación en múltiples procesos. Hay en el mundo más de 1500 patentes relacionadas con su producción [77]. La demanda mundial de CA había llegado al 1,2 millones de toneladas en 2010 y se prevé que aumente anualmente un 9.0% hasta 2014 [78]. Los mercados más florecientes en el mundo se encuentran en EEUU, Europa occidental, Japón y China [79]. Alrededor del 55% de la producción total es en forma de polvo, un 35% en forma granular y el resto se produce en forma de pellets o extruido.

2.2. La estructura del carbón activado

El CA está constituido por microcristales elementales en los que los planos hexagonales de la estructura tipo grafito no están bien orientados, sino desplazados unos respecto a otros y solapados entre sí, por lo que presentan un elevado grado de desorden en su estructura. Las láminas aromáticas se pliegan, según se aprecia en la **Figura 2.1**, dejando huecos entre ellas que dan lugar a la estructura porosa del material [80].



Figura 2.1. Estructura porosa del CA.

La estructura porosa del carbón está constituida por poros de diferentes tamaños que de acuerdo con la IUPAC [81] se clasifican en tres grupos: en microporos, cuando la anchura (distancia entre dos paredes en poros en forma de rendija) es menor que 2 nm, mesoporos, aquellos cuya anchura está comprendida entre 2 y 50 nm y los macroporos, poros con anchuras mayores de 50 nm. Además los microporos se clasifican en dos categorías: los microporos estrechos < 0,7 nm y los supermicroporos, que están entre 0,7-2 nm [82-84]. Aunque la mayor parte de la adsorción tiene lugar en los microporos, los meso y macroporos juegan un papel muy importante en este proceso debido a que sirven de camino del adsorbato hacia el interior de los microporos, ya que son muy pocos los microporos que se encuentran en la superficie exterior del material. Estos microporos, debido a las particularidades del CA, no están considerados como poros cilíndricos sino como poros de rendija [85]. Como consecuencia de su elevada porosidad, los carbones activados presentan también una elevada superficie específica, donde se pueden distinguir dos tipos de superficies relacionadas con la estructura porosa:

- Superficie externa, viene definida como el área externa de las partículas de carbón, incluyendo además las paredes de los macroporos y mesoporos grandes;
- Superficie interna o microporosa, representada por las paredes de los microporos y mesoporos más pequeños, puede llegar a ser del orden de miles de m²/g.

Junto a sus excelentes propiedades texturales, los CA presentan una variada y compleja química superficial que los hace muy atractivos en distintas aplicaciones. En el CA las láminas aromáticas se encuentran colocadas al azar, lo que da lugar a la existencia de defectos estructurales, electrones desapareados y vacantes en el sistema en el borde de sus planos basales, que se comportan como centros activos en las reacciones con los distintos heteroátomos presentes en el medio como azufre, nitrógeno, hidrógeno y en especial con el oxígeno molecular, provocando la formación de los correspondientes compuestos derivados en la superficie del CA. Entre todos ellos, los grupos oxigenados superficiales del carbón son los más abundantes, y representan una gran relevancia en el conjunto de sus propiedades junto a la existencia de electrones desapareados en su estructura [86].

Estos grupos oxigenados se forman en la superficie del CA como consecuencia de la reacción química entre los centros activos del carbón con oxígeno procedente del material precursor o de cualquier otro agente oxidante presente en el medio de reacción. En función

del grado de oxidación, la cantidad y naturaleza de estos grupos varía, modificando las propiedades del material [87]. En la **Figura 2.3** pueden observarse los distintos grupos superficiales oxigenados que puede presentar un CA.

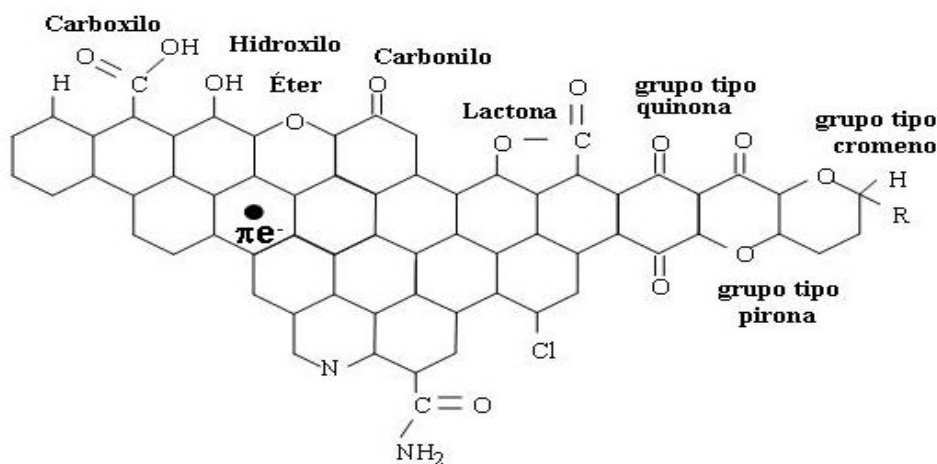


Figura 2.3. Grupos oxigenados en la superficie de un CA.

Los grupos superficiales tipo ácidos carboxílicos, lactonas, anhídridos o fenoles confieren carácter ácido a los CA, mientras que las propiedades básicas se relacionan con los grupos superficiales tipo quinonas, pironas y cromenos [88]. Sin embargo, otros autores [89], identifican también la basicidad de los CA con los sitios básicos de Lewis originados por los electrones tipo π deslocalizados de los anillos aromáticos, lo que justificaría el carácter básico de algunos carbones libres oxígeno.

Por lo general, la superficie del CA es de carácter hidrófobo. Sin embargo, la presencia de grupos superficiales oxigenados, como ácidos carboxílicos o fenólicos, confieren un carácter hidrofílico a la superficie del CA, ya que se favorece la formación de enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua [86], hecho interesante desde el punto de vista de la aplicación de este tipo de materiales en el tratamiento de aguas.

2.3. Preparación del carbón activado

2.3.1. Materias primas utilizadas en la preparación del carbón activado

Para la obtención del CA, cualquier material que presente un alto contenido de carbono es susceptible de ser utilizado como materia prima. Los CA obtenidos industrialmente pueden provenir de madera, de residuos agrícolas y otros tipos de biomasa, turba, lignito

y otros carbones minerales, así como de diferentes polímeros y fibras naturales o sintéticas. Los factores que hay que tener en cuenta para elegir un precursor adecuado son entre otros buena disponibilidad y bajo coste, bajo contenido en materia mineral y que el carbón resultante posea buenas propiedades mecánicas y alta capacidad de adsorción. Los residuos de madera, las cáscaras de coco y frutos secos, así como las semillas de algunas frutas junto con los carbones minerales y el coque de petróleo, se encuentran entre los precursores más utilizados.

Dados los elevados requerimientos energéticos para la fabricación de estos productos, la estrategia a seguir es intentar optimizar la economía del proceso utilizando materias primas especialmente baratas y aprovechables, tales como residuos vegetales y agrícolas que reúnen en principio las características adecuadas como materia prima para la preparación del CA.

A partir de residuos agrícolas o vegetales se consigue un doble beneficio, por un lado un beneficio económico y, por otro, potenciar una buena práctica medioambiental, ya que se realiza una gestión eficaz de un residuo incrementando su valor añadido. Además, el CA producido no contribuye al aumento de las emisiones de CO₂ al provenir de materias primas biomásicas. La **Tabla 2.1** resume los residuos vegetales que más se utilizan para producir CA.

Tabla 2.1. Ejemplo de materias primas empleadas en la preparación de CA.

Precursor	Referencia
Madera	[90-93]
Cáscara de pistacho	[94-96]
Cáscara de almendras	[97, 98]
Cáscara de coco	[99-101]
Huesos de aceituna	[102-104]
Huesos de cereza	[105-107]
Huesos de albaricoque	[108-109]
Esparto	[110]
Semillas de uva	[111-113]

A la hora de seleccionar un precursor para la preparación del CA, no sólo se debe tener en cuenta el tipo de material, sino también su composición, ya que ésta va a condicionar las propiedades físico-químicas del producto final. Así, según Savova et al. [113], materiales lignocelulósicos con un contenido elevado en lignina dan lugar a CA con

estructura macroporosa, mientras que cuando el contenido en celulosa es elevado se obtienen carbones de estructura predominantemente microporosa.

Gergova et al. [114] en su estudio sobre la producción de CA procedentes de subproductos agrícolas (huesos de albaricoque, cáscara de almendras, huesos de cereza y semillas de uva) sugirieron que la microestructura depende en gran medida de la composición de la planta original de la correspondiente materia prima, es decir, del contenido de lignina y celulosa. Así, se observó que el char de lignina tiene más volumen de poro total en comparación con el char de celulosa, y que la microporosidad es mayor en el caso de la celulosa (45%) comparado con la lignina (20%). Por tanto, los materiales con mayor contenido de lignina (semillas de uva, huesos de cereza) desarrollan un CA con estructura mesoporosa, mientras que las materias primas con un mayor contenido de celulosa (huesos de albaricoque, cáscara de almendra) producen CA con una estructura predominante microporosa.

Reed et al. [115] estudiaron cinco tipos de biomasa y también concluyeron que la materia prima tiene influencia sobre la composición de los CA. De los cinco materiales usados, el que tiene mayor contenido de lignina produce una mayor cantidad de char, que a su vez produce la mayor cantidad de CA.

2.3.2. Métodos de preparación del carbón activado

Existen dos tecnologías básicas (activación física y activación química) para lograr la activación del carbón, presentándose un esquema simplificado en la **Figura 2.4**.

En general, la preparación de CA a partir de materiales de origen vegetal consiste en una carbonización seguida de una activación. Ahora bien, ambos procesos pueden tener lugar por separado en dos etapas sucesivas o de forma prácticamente simultánea, dependiendo de que la preparación se lleve a cabo por el método de activación física o por el método de activación química.

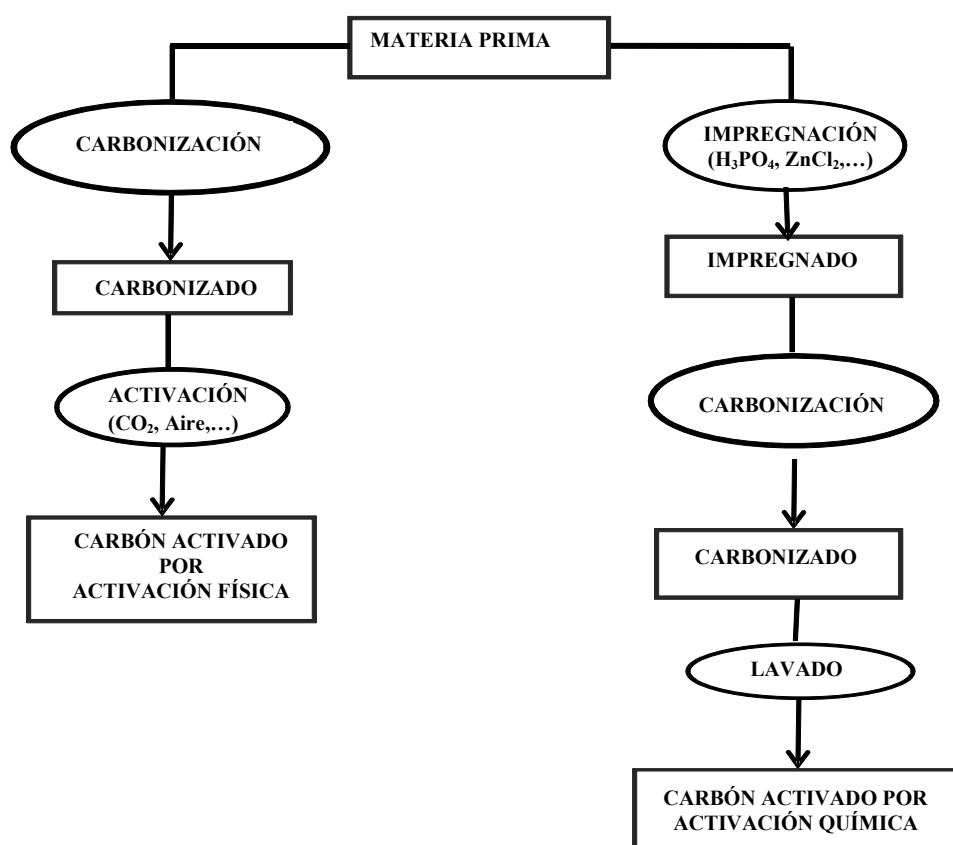


Figura 2.4. Etapas en la activación física y química para la producción de CA.

Durante la carbonización del precursor de origen vegetal, se produce la eliminación en forma gaseosa de diferentes elementos como hidrógeno y oxígeno, y el enriquecimiento en carbono del residuo sólido. Los átomos liberados de carbono elemental se agrupan en unidades estructurales constituidas por capas más o menos paralelas de átomos de carbono ordenados en hexágonos regulares de forma similar a la estructura del grafito. Sin embargo difieren de éste, tanto en el tamaño de las capas como en el ordenamiento espacial de las mismas. Las unidades estructurales presentan un orden de corto alcance de unos pocos nanómetros, además, estas unidades no están apiladas ordenadamente, sino que se encuentran tridimensionalmente ordenadas al azar. Este desorden tridimensional, tanto de las capas como de las unidades estructurales, da lugar a poros, espacios o intersticios libres que, aparentemente como resultado de la deposición y la descomposición de sustancias alquitranadas, están llenos o bloqueados por carbón desorganizado (amorfo). Probablemente, por lo menos para la carbonización a menores temperaturas, parte del alquitrán permanece en los poros entre las unidades estructurales y la superficie [116]. Así, el producto carbonizado resultante tiene una estructura porosa rudimentaria que tan solo le

proporciona una pequeña capacidad de adsorción (del orden de varios m^2/g). Sin embargo, se puede obtener un carbón con una estructura porosa muy desarrollada, y por tanto con una elevada capacidad de adsorción, bien eliminado el carbón desorganizado depositado en los intersticios en el producto carbonizado (método de activación física), bien adicionando al material de partida sustancias que modifiquen la degradación pirolítica del material y eviten la formación de alquitrán (método de activación química), o bien por una mezcla de ambos procesos [117].

En algunos trabajos [118-120] se recoge que la activación química presenta algunas ventajas con respecto a la activación física. Sin embargo, en la primera es necesaria una etapa posterior de lavado del CA para eliminar los restos del agente activante. En general, cada método de preparación, con sus ventajas e inconvenientes, produce un CA con unas propiedades texturales y químicas superficiales determinadas que le atribuye propiedades específicas para el tratamiento de problemas concretos.

2.3.2.1. Activación física

Este proceso se denomina también activación térmica, siendo una gasificación parcial que consiste en eliminar el carbón desorganizado del producto carbonizado calentándolo bajo la acción de gases oxidantes como aire, dióxido de carbono o vapor de agua, y se calienta a una temperatura que depende del agente activante. Según Collings [121] para grados de quemado (burn-off) relativamente bajos, inferiores al 50%, se produce la gasificación del material responsable del llenado o el bloqueo de los poros, lo que produce un desarrollo de la estructura microporosa. Para grados de quemado superiores al 75%, el efecto más significativo de la gasificación es el quemado por completo de las paredes de poros adyacentes, ensanchándose entonces los poros ya existentes y creándose poros de mayor tamaño. Ello da lugar a un aumento de los mesoporos y los macroporos, mientras que disminuye el volumen de microporos. Para grados de quemado intermedios (50 - 75%), los carbones activados obtenidos presentan una distribución ancha de la porosidad, conteniendo micro, meso y macroporos. Así, de acuerdo con lo anterior, el grado de quemado del producto carbonoso es una medida del grado de activación, y que depende de la naturaleza del gas activante empleado y de la temperatura de activación.

A modo de resumen, en la **Tabla 2.2** se muestran los agentes físicos más utilizados y las condiciones de calentamiento empleadas normalmente en la preparación de CA por el método de activación física a partir de precursores lignocelulósicos.

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS

Tabla 2.2. Preparación de CA por el método de activación física. Ejemplos de agentes activantes y condiciones de calentamiento.

Agentes activantes	Intervalos de temperaturas (°C)		Reacción de activación	Referencia
	Carbonización	activación		
Vapor de agua	500-600	700-950	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	[122-123]
			$\Delta H = + 117 \text{ kJ mol}^{-1}$	
CO ₂	400-1000	850-1100	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	[124-126]
			$\Delta H = + 159 \text{ kJ mol}^{-1}$	
Aire	600	450-750	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	[122]
			$\Delta H = - 406 \text{ kJ mol}^{-1}$	

A la vista de los datos mostrados en la **Tabla 2.2** se observa que las reacciones del carbono con el H₂O y el CO₂ son endotérmicas [127]. Este hecho trae consigno que el control del proceso se pueda realizar con cierta precisión. Mientras que la activación con aire es exotérmica, por lo que es más difícilmente controlable, no limitándose la oxidación a los poros sino que también se ve afectada la propia superficie de los granos, produciéndose una excesiva pérdida de masa, además de un producto poco uniforme. Por ello, este último método raramente se utiliza.

Los CA activados con vapor de agua presentan generalmente valores de área B.E.T. superiores a 1000 m²/g [128-129] mientras que la activación con CO₂ genera productos con valores de área B.E.T. en torno a 270 - 980 m²/g [130-131]. Esto se podría explicar por la naturaleza molecular del H₂O, cuyo tamaño es menor que la molécula de CO₂, lo que supone una mayor velocidad de difusión por el interior del material poroso [129]. En algunos estudios realizados en los que se activaron diferentes precursores con CO₂ y vapor de agua se observó que la activación con H₂O es dos o tres veces más rápida que la activación con CO₂ [132-133].

Las características del CA resultante están fuertemente influenciadas por el grado de activación, por la naturaleza del agente activante y por el tiempo y temperatura de activación [134]. Así que según los trabajos de Gergova et al. y de González et al. [114, 135-136] las propiedades de los CA producidos depende del tratamiento térmico:

temperatura y tiempo de activación. En general, se ha demostrado que la superficie específica de CA aumenta con la temperatura y los mejores tiempos de activación son entre 1 y 2 horas. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la superficie específica no aumenta continuamente con la temperatura. A medida que la temperatura aumenta, las paredes de los poros se queman debido a la alta reactividad de los gases, y se preparan carbones con estructura meso-y macroporosa predominantemente.

Lázaro et al. [137] realizaron un estudio con una serie de CA preparados a partir de carbón español de baja calidad para evaluar la influencia de las condiciones de activación con vapor de agua en un lecho fluidizado en la estructura porosa y en la superficie química del material resultante. Los parámetros estudiados fueron la temperatura de activación, el caudal de gas, el porcentaje de vapor y el tiempo de activación. Los resultados más importantes respecto a la temperatura de activación fueron que la formación de microporos predomina cuando se trabaja con los valores de temperatura más bajos (≈ 700 °C) mientras que al aumentar la temperatura por encima de 700 °C se crean más mesoporos. Asimismo, un aumento en la temperatura de activación provocó un aumento en la superficie específica. Trabajar con tiempos de activación altos conduce a la formación de mesoporos y macroporos frente a microporos. Y, por último, a mayor porcentaje de vapor en la corriente de gas, se alcanzó un mayor desarrollo de la porosidad del carbón.

Petrov et al. [138] utilizaron semillas de uva en la preparación de CA empleando activación física. El precursor fue sometido a carbonización con vapor de agua con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min durante dos horas a una temperatura de 700 °C. Así, se obtuvo un CA con una superficie de 497 m²/g, y valores para el volumen total, volumen de microporos, volumen de mesoporos y volumen de macroporos de 0,62, 0,16, 0,22 y 0,24 cm³/g, respectivamente. El CA obtenido estaba constituido según el correspondiente análisis químico por 84,7% de carbono, 1,6% de nitrógeno, 0,3% de azufre y 13,1% de contenido en cenizas.

2.3.2.2. Activación química

La segunda vía para producir CA es la activación química, mediante ella se produce la desvolatilización del precursor carbonoso con la participación de algún agente activante que orienta la descomposición térmica. La activación química consta también de dos etapas, una de impregnación y la otra de carbonización/activación. La impregnación se efectúa para incorporar el agente activante al precursor. La carbonización consiste en el calentamiento

del producto impregnado en atmósfera inerte, normalmente de nitrógeno. El material de partida se impregna con una solución concentrada del agente activante (deshidratante), formando una pasta que luego se seca y carboniza/activa en un horno, produciendo una fuerte deshidratación que provoca el desarrollo de la estructura porosa. El producto se lava para eliminar el agente activante, que se recupera. La viabilidad de los procesos de activación química depende, en gran medida, de la eficacia en la recuperación del agente químico.

Los parámetros fundamentales que controlan el proceso de activación química son la temperatura de activación, el tiempo de activación, el tipo de agente químico utilizado y sobre todo la cantidad de agente activante empleada respecto a la cantidad de precursor (proporción de impregnación). Entre los agentes de activación comúnmente utilizados se pueden destacar los siguientes: ZnCl_2 , H_3PO_4 , KOH , K_2CO_3 y NaOH . Aunque el mecanismo de activación difiere para cada agente activante, la característica común de estas sustancias es su acción deshidratante que orienta la descomposición pirolítica hacia una menor formación de alquitranes [139] y aumenta el rendimiento en sólido [140-141]. En general, la acción de estos reactivos promueve el entrecruzamiento, lo que favorece la formación de una estructura tridimensional rígida. Al ser menor la producción de volátiles y, particularmente, de compuestos de carbono, el rendimiento en sólido es mayor y la contracción de la matriz sólida resultante es menos significativa. Entre todos los agentes de activación, los más usados industrialmente son el ZnCl_2 y el H_3PO_4 .

El proceso de activación química utilizando H_3PO_4 como agente activante presenta ciertas ventajas con respecto al ZnCl_2 . Éste involucra una única etapa de tratamiento térmico, requiere temperaturas moderadas, permite la recuperación del ácido y alcanzar mayores rendimientos [142].

En la **Tabla 2.3** se reagrupan los agentes químicos más utilizados y las condiciones de calentamiento empleadas normalmente en la preparación de CA por el método de activación química a partir de precursores lignocelulósicos.

A la vista de los datos recogidos en la **Tabla 2.3** se deduce que, el tipo del agente activante; la proporción de impregnación y la temperatura de carbonización son los parámetros más importantes que influyen en la preparación de CA mediante la activación química. De manera general, el H_3PO_4 requiere bajas temperaturas de carbonización en comparación con el resto de los agentes activantes.

Tabla 2.3. Preparación de CA por el método de activación química. Ejemplos de agentes activantes, proporción de impregnación, carbonización y lavado.

Agentes activantes	Método de activación química			
	Etapas de impregnación	Carbonización	Lavado	Referencia
	Agente activante/Precursor ^a	T (°C)		
H ₃ PO ₄	0,3 – 1,80	350 - 550	Agua	[143-144]
ZnCl ₂	0,75 – 3,5	400 - 900	HCl + Agua	[145-146]
KOH	0,5 – 6,0	700 - 1000	HCl + Agua	[147-148]
K ₂ CO ₃	0,5 – 2,0	600 - 1000	Agua	[146, 149]
NaOH	2 - 4	400 - 800	HCl + Agua	[150-151]

^arelación másica.

2.3.2.3. Activación química con ácido fosfórico

En la activación con H₃PO₄, en general, se ha observado que conforme aumenta la proporción de impregnación se produce un ensanchamiento de los poros. Según Molina-Sabio et al. [152] para el caso del H₃PO₄, la microporosidad puede estar causada principalmente por el H₃PO₄ remanente en el material impregnado que inhibe la concentración de material durante la carbonización. La mesoporosidad, la cual es grande cuando la concentración de H₃PO₄ es elevada, está causada principalmente por la hidrólisis del material lignocelulósico y la posterior extracción parcial de alguno de sus componentes durante la impregnación.

Jagtøyen et al. [142] estudiaron en detalle el proceso de activación de materiales de origen biomásico con H₃PO₄. A partir de su estudio indicaron que el H₃PO₄ parece comportarse como un catalizador ácido que es capaz de promover reacciones de ruptura de enlace y formación de uniones tales como ciclación y condensación, y de combinarse con especies orgánicas para formar fosfato y puentes de polifosfato unidos a biopolímeros. La incorporación de grupos fosfato induce el desarrollo de procesos de dilatación que, una vez que se ha eliminado el ácido, originan una matriz en estado expandido con una estructura porosa muy desarrollada y fácilmente accesible. Los autores analizaron también la evolución de la reacción (la reacción de la biomasa con H₃PO₄) con la temperatura, y encontraron que a temperaturas bajas se liberan materiales volátiles y a temperaturas superiores (150<T<450 °C), predominan las reacciones de entrecruzamiento y recombinación de los fragmentos biopoliméricos a través de enlaces ésteres – fosfato, sobre

las de despolimerización. A temperaturas superiores a 450 °C, la estructura comienza a contraerse, asociándose esta contracción a la ruptura de los enlaces de tipo fosfato, térmicamente inestables a temperaturas superiores a unos 450 °C. En consecuencia, los compuestos de relativamente bajo peso molecular quedarían retenidos en la estructura, incrementándose el rendimiento del sólido remanente. Existe una relación directa entre el desarrollo de porosidad y el proceso de dilatación de la estructura.

De manera general, los CA preparados mediante la activación química con el agente activante H_3PO_4 presentan un excelente desarrollo del área superficial y de porosidad (superiores incluso al que suelen presentar los CA típicos) [153-155].

2.4. Aplicaciones del carbón activado

En la actualidad, como se ha comentado ya antes, el CA es uno de los materiales más importantes de carbón ya que, debido a sus excelentes propiedades físico-químicas, es empleado como adsorbente [156-158], catalizador [86, 159-160] y como soporte catalítico para la eliminación de contaminantes en diferentes reacciones de oxidación [161-164], y de reducción, tales como hidrogenación [165], hidrodecloración [166-172] e hidrodesnitrificación [173-176].

2.4.1. Carbón activado como adsorbente

El CA es uno de los adsorbentes más versátiles debido a su alta superficie específica, la forma y distribución de la porosidad, y por su capacidad de presentar diferentes tipos de naturaleza química en su superficie. El CA es un material multifuncional con campos de aplicación muy variados en numerosos sectores productivos, tales como el sector energético y medioambiental, la industria aeronáutica, electrónica, medicina, etc. Utilizando diferentes precursores y métodos de preparación se obtienen CA donde varía la superficie, distribución de tamaños de poro y composición química, adaptados a las necesidades de la aplicación.

Casi el 80% del total del CA producido se consume en aplicaciones en fase líquida. El porcentaje restante del consumo de este material está destinado a aplicaciones en fase gaseosa, que se extienden desde la purificación y acondicionamiento de aire, a procesos de separación, almacenamiento de gases y procesos catalíticos. La purificación de agua es una de las aplicaciones más importante del CA, actuando como adsorbente, eliminando sustancias de concentración, composición y tamaño variables, con objeto de mejorar el

sabor y olor del agua, eliminar contaminantes, y reducir la materia orgánica natural y así limitar al máximo la formación de subproductos de desinfección y/o oxidación.

Se han realizado estudios de adsorción en CA como una posible aplicación ambiental para la eliminación de clorofenoles [177-179], fenoles [180-182], colores [183-185], metales pesados [186-188] y herbicidas [189-191], entre otros.

Recientemente se han realizado estudios de adsorción en CA como una posible aplicación ambiental para la eliminación de líquidos iónicos (LIs) hidrofóbicos e hidrofílicos de corrientes acuosas, empleando posteriormente acetona como agente regenerante [192]. Estudios posteriores [158] revelaron que la adsorción de LIs en CA tiene lugar mediante adsorción física y mediante un mecanismo en multicapa, basado principalmente en interacciones de Van der Waals entre el LI y la superficie del CA. Los LIs son en principio reacios a la adsorción sobre CA comercial. Sin embargo es posible funcionalizar el CA para mejorar la capacidad de adsorción de LI hidrófobos e hidrófilos, mediante la modificación de su superficie química y de su estructura porosa. Por ejemplo, al aumentar el contenido de grupos hidroxílicos en la superficie del CA, se produce una mayor competencia con el agua para la formación de enlaces de hidrógeno con los grupos básicos de los LIs hidrofílicos.

Para el tratamiento de agua se utiliza tanto CA granulares (CAG), en polvo (CAP), fibras y telas de CA (FCA, TCA) y nanotubos de carbono (CNT). La aplicación de CA para el tratamiento de aguas contaminadas se considera un método técnicamente viable, efectivo y económico. De tal forma que EEUU la enmienda al acta del agua potable segura (Safe Drinking Water Act) señala que cualquier otra tecnología de tratamiento que se use debe ser al menos tan efectiva, como las que utilizan CA granular [193].

2.4.2. Carbón activado como soporte catalítico

El CA no solamente se utiliza como adsorbente ya que se emplea también como soporte de catalizadores en un gran número de reacciones. A continuación se describen los resultados más relevantes obtenidos por algunos autores, sobre el uso de CA como soporte de catalizador en aplicaciones ambientales, diferenciando entre procesos de oxidación, hidrodecloración y de hidrodeshidratación.

- *Procesos de oxidación*

El CA se considera muy eficiente como soporte catalítico en los procesos de oxidación. Zazo et al. [163] utilizaron catalizadores de Fe/CA para la oxidación de fenol (100 mg/L) con H_2O_2 (dosis estequiométrica). Los experimentos se realizaron en discontinuo operando a pH 3, 50 °C, y una concentración de catalizador de 500 mg/L. En estas condiciones, se obtuvo la completa eliminación de fenol y la reducción de COT superior al 80%. Los productos obtenidos fueron ácidos orgánicos de cadena corta, refractarios al proceso y no tóxicos. El catalizador sufrió una importante pérdida de actividad a las 20-25 horas de operación en los experimentos llevados a cabo en continuo. Dicha pérdida de actividad se atribuyó a la lixiviación de hierro del catalizador y a la deposición de polímeros orgánicos sobre el mismo. Además, se planteó la regeneración del catalizador con NaOH, lo que restauró en gran parte el área superficial y el volumen de poro del catalizador original.

Un catalizador similar fue preparado por Quintanilla et al. [194] para la eliminación de fenol operando en continuo en un lecho fijo, estudiando diferentes variables de operación (23-100 °C, 1-8 atm, masa de catalizador entre 0-2,5 g y tiempo espacial entre 20-320 g cat·h/g_{fenol}). Se alcanzó un 90% de conversión de fenol trabajando a 65 °C, 2 atm de presión y tiempo espacial de 40 g cat·h/g_{fenol}. Sin embargo, la conversión de COT fue muy baja, alrededor del 5%. Para aumentar el grado de mineralización manteniendo la estabilidad del catalizador, propusieron el uso secuencial de oxidación catalítica por vía húmeda con peróxido de hidrógeno y con aire (CWPO-CWAO), obteniendo así un sistema muy eficiente para la eliminación de compuestos fenólicos.

Rey et al. [195] estudiaron la influencia del tipo de CA utilizado como soporte catalítico en la oxidación de fenol con H_2O_2 , empleando para ello CA de tres casas comerciales (Merck, Norit y Chemviron). También analizaron el efecto de la sal precursora de hierro empleada. Los experimentos se realizaron en discontinuo a una temperatura de 50 °C y pH 3, con una concentración de catalizador de 500 mg/L, 100 mg/L de fenol y la cantidad estequiométrica de H_2O_2 . Los catalizadores preparados con la sal precursora de pentacarbonilo de hierro presentaron menor estabilidad que los preparados con nitrato de hierro. Por otra parte, se concluyó que la estructura porosa del carbón y su composición superficial afecta a la distribución de hierro en el catalizador. De este modo, los catalizadores con una distribución de hierro externa mostraron actividades significativamente inferiores debido a que dicha distribución promueve una descomposición

más rápida del H_2O_2 hacia O_2 . El catalizador preparado con el CA Norit como soporte catalítico e impregnado con nitrato de hierro es el que alcanzó el mayor grado de mineralización de fenol (60%), presentando además un comportamiento aceptable en cuanto a su estabilidad.

➤ *Procesos de hidrodecloración*

En la bibliografía existe una amplia información sobre el uso de CA como soporte catalítico para la hidrodecloración en fase acuosa, mostrando la efectividad de los CA en dicha reacción. Así Hoke et al. [196] estudiaron la hidrodecloración de diferentes clorofenoles, obteniendo elevadas conversiones a fenol bajo condiciones suaves de presión y temperatura. Otros estudios también verificaron la efectividad del CA como soporte catalítico [170, 197] en este tipo de reacciones. Los autores estudiaron la hidrodecloración de 4-clorofenol en agua utilizando catalizadores de Pd soportado sobre CA preparado en el laboratorio. Los CA utilizados como soporte se oxidaron con ácido nítrico, peróxido de hidrógeno y persulfato amónico, y posteriormente se trataron térmicamente bajo atmósfera de nitrógeno en un intervalo de temperaturas de 200 a 900 °C para modificar su superficie química. Trabajando en condiciones moderadas de presión y temperatura (2,4 bar y 50 – 75 °C) se obtuvo una conversión del 95 % para el 4-clorofenol. La oxidación y el tratamiento térmico realizados en la superficie del CA afectan a la conversión del 4-clorofenol y a la selectividad hacia ciclohexanol, producto menos tóxico que el inicial. Estos efectos se atribuyeron a la presencia de algunos grupos superficiales oxigenados sobre la superficie del catalizador. En particular, los grupos ácido carboxílico y lactona.

➤ *Procesos de desnitrificación*

Estudios bibliográficos mostraron que los CA utilizados como soporte catalítico en la reducción de los nitratos en agua son muy activos y presentaron alta selectividad a nitrógeno [198-199].

Otros autores [200] mostraron que con catalizadores basados en Pd-Cu sobre CA se pueden obtener resultados muy satisfactorios en la reducción de nitratos, logrando una conversión del 82,5% y una alta selectividad a N_2 (44,8%).

CAPÍTULO 3.

ADSORCIÓN DE HERBICIDAS POR CARBONES ACTIVADOS

ADSORCIÓN DE HERBICIDAS POR CARBONES ACTIVADOS

Actualmente la adsorción sobre CA ha sido reconocida por la United States Enviromental Protection Agency (EPA) como una de las tecnologías más adecuadas para la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos del agua contaminada [201]. En el tratamiento del agua, el CA actúa como adsorbente y tiene el papel de mejorar el color, sabor y olor del agua [202-203], eliminar contaminantes tales como herbicidas [189-191], compuestos fenólicos [180-182], compuesto orgánicos volátiles (VOC) [204], y los polivinilfenilclorados (BCB) [205].

3.1. Adsorción en fase líquida

La adsorción en disolución es un fenómeno que tiene lugar en la interfase líquido/sólido. Cuando una fase líquida (disolución que contiene el soluto, adsorbato o adsorbible) se pone en contacto con un sólido (el adsorbente), en un sistema heterogéneo actúan unas fuerzas que son las responsables en último extremo de que ocurra el proceso de adsorción. Dichas fuerzas pueden ser de naturaleza física (adsorción física o fisisorción) o química (adsorción química o quimisorción).

3.1.1. La fisisorción

Se manifiesta en el caso de que la interacción adsorbente-adsorbato sea debida a fuerzas electrostáticas, de tipo Van der Waals, a fuerzas polares resultantes de un campo eléctrico en la superficie del adsorbente o a enlaces de hidrógeno debidos a la presencia de ciertos grupos funcionales. El adsorbato se encuentra unido débilmente a la superficie del sólido. La fisisorción es espontánea, exotérmica, reversible y poco específica ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente. La entalpía de la adsorción física usualmente es del mismo orden que el calor de licuefacción y no excede de los 10 a 20 kJ/mol [206].

3.1.2. La quimisorción

Al contrario que en la fisisorción, en este caso se producen verdaderos enlaces químicos y es un fenómeno específico. Tiene lugar solo en determinadas zonas del

sólido (los centros activos) siendo normalmente un proceso irreversible. En la quimisorción se forma una monocapa por la especificidad del enlace entre el adsorbente y el adsorbato. El tiempo de equilibrio y los valores de entalpía (de 40 a 400 kJ/mol) en una quimisorción son mayores que en una fisisorción. Además, es un proceso activado, lo que provoca que se favorezca al aumentar la temperatura, al contrario que la fisisorción, que se produce preferentemente a temperaturas bajas.

En la **Tabla 3.1** se resumen las principales características de la adsorción física y química.

Tabla.3.1. Características principales de la adsorción física y química.

Propiedad	Adsorción física	Adsorción química
Entalpía de adsorción	< 83 kJ/mol	83-420 kJ/mol
Especificidad	Baja	Alta
Tipo de interacción	Fuerzas dispersivas	Enlaces químicos
Reversibilidad	Reversible	Irreversible
Control de reacción	Difusión	Reacción química

Para muchos sistemas de adsorción en disolución, no siempre resulta fácil distinguir entre los dos tipos de adsorción y por esta razón es frecuente utilizar el término de retención, como alternativo al de adsorción.

El proceso de adsorción comienza cuando la disolución del adsorbato se pone en contacto con el adsorbente. Entonces, una fracción importante de las moléculas o los iones del soluto inicialmente presentes en la disolución son retenidos en la superficie del adsorbente, desapareciendo de la disolución. Como consecuencia de la adsorción, se crea un gradiente de concentración en la disolución, continuando el proceso hasta que se igualan las velocidades de los procesos de adsorción y desorción, es decir, hasta que se alcanza un equilibrio dinámico entre el soluto aún remanente en la disolución y la fase adsorbida. Entonces, en relación con la capacidad de adsorción del sólido adsorbente, se dice que se ha conseguido la saturación.

3.2. Tipos de isothermas de adsorción

La forma de las isothermas de adsorción proporciona información acerca de los mecanismos de adsorción. Las isothermas de adsorción resultantes representan la cantidad de adsorbato adsorbido (Q_e) frente a su concentración en la disolución de equilibrio (C_e). De acuerdo

con Giles et al. [207], las isothermas de adsorción de contaminantes se pueden clasificar en cuatro clases principales dependiendo de la pendiente inicial de la curva, que determina la afinidad del soluto o del adsorbato por las posiciones activas disponibles. Según estos autores, la forma de la isoterma está relacionada con el mecanismo de adsorción, la naturaleza de la molécula a adsorber y de la superficie del adsorbente. En la **Figura 3.1**, se muestran las cuatro tipos de isothermas de adsorción (isothermas S, L, H y C).

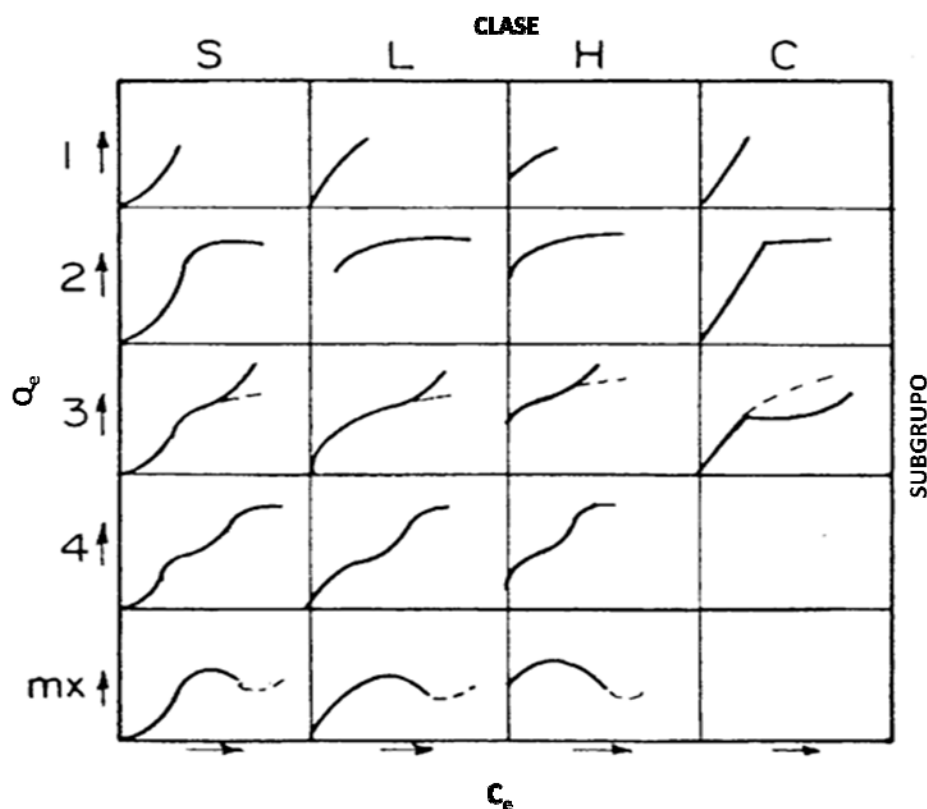


Figura 3.1. Clasificación de Giles de las isothermas de adsorción en disolución [207].

Isothermas tipo S: son cóncavas respecto al eje de ordenadas, por lo que la adsorción se ve favorecida a medida que aumenta la concentración de la fase líquida. Este hecho es debido a asociaciones colaterales entre las moléculas adsorbidas (adsorción cooperativa) [208]. Se produce este tipo de isothermas cuando existe una moderada atracción intermolecular entre el adsorbato y el adsorbente y se produce una fuerte competencia por los centros de adsorción con las moléculas de disolvente o de otros adsorbatos. A modo de ejemplo se puede indicar que la adsorción del herbicida fenoxiacético sobre CA es de tipo S [189].

Isothermas tipo L (o tipo Langmuir): son cóncavas respecto al eje de abscisas, por lo que a medida que aumenta la concentración en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta más lentamente. Este tipo de isothermas se presentan cuando existe una fuerte atracción intermolecular entre las

moléculas de adsorbato. La adsorción de muchos herbicidas en disolución acuosa sobre CA presenta este tipo de isothermas: la adsorción del herbicida fluroxypyr sobre fibra de CA [209], la adsorción de fenoxiacético sobre CA granular [189], la adsorción de los herbicidas dinoseb, ametrina, diuron y aldicarb sobre tela de CA [210], la adsorción del diuron sobre CA en polvo [211] y adsorción de diuron sobre fibra de CA [212].

Isotermas tipo H (o de alta afinidad): son un caso especial de las isothermas tipo L, el soluto tiene tanta afinidad hacia la fase sólida que en disoluciones diluidas se encuentra totalmente adsorbido, o prácticamente no se detecta en disolución. La parte inicial de la isoterma es vertical, y se presenta en la adsorción de micelas iónicas o moléculas poliméricas. En algunas ocasiones se trata de iones simples que se intercambian con otros de mucha menor afinidad por el adsorbente. Un ejemplo lo constituye la adsorción del herbicida imazamox por CA granular [190].

Isotermas tipo C (o de partición constante): presentan una forma lineal hasta alcanzar la capacidad máxima de adsorción, donde se produce un cambio brusco a un tramo horizontal. Este tipo de adsorción indica que el adsorbato presenta mayor afinidad por el adsorbente que por el disolvente. La forma lineal de la isoterma indica que el soluto penetra en zonas inaccesibles al disolvente. La adsorción de pesticidas no iónicos a la materia orgánica del suelo, suelos orgánicos y sustancias húmicas purificadas ocurre a menudo con isothermas de tipo C [213]. Con la mayoría de los compuestos químicos en un estrecho intervalo de bajas concentraciones se obtiene este tipo de isothermas con cualquier adsorbente.

La segunda clasificación en subgrupos hace referencia al mecanismo de adsorción. Las curvas del subgrupo 1 representan sistemas en los que la monocapa no ha sido completada. En el subgrupo 2 y siguientes, se puede identificar una meseta de adsorción, que se corresponde con el llenado de la monocapa. El aumento posterior representa el desarrollo de la segunda capa, la cual se completa en el subgrupo 4. En el subgrupo mx, se alcanza un punto en el cual las interacciones tipo van der Waals adsorbato-adsorbato superan las interacciones de tipo adsorbato-adsorbente, de manera que parte del adsorbato retenido se desorbe de la superficie.

A la hora de estudiar la adsorción de solutos en disolución se ha de tener en cuenta la naturaleza química de misma, y en particular los componentes presentes en la disolución, pudiéndose distinguir entre sistemas de uno o más componentes (sistema multicomponente). En cualquier caso, y con independencia del tipo de sistema, el estudio sistemático y global del proceso de adsorción requiere obtener información sobre equilibrio, funciones termodinámicas y cinética de adsorción.

3.2.1. Modelos de equilibrio de adsorción

La forma habitual de presentar los datos experimentales de adsorción obtenidos en condiciones de equilibrio representando q_e frente a C_e/C_0 , donde q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente, C_e es la concentración de la disolución de adsorbato y C_0 la concentración inicial de esta misma disolución (isoterma de adsorción). Una vez hecho esto, a partir de la isoterma de adsorción se puede obtener una información muy valiosa sobre el proceso de adsorción o la estructura porosa del sólido. La isoterma de adsorción suele ajustarse a distintos modelos teóricos al objeto de poder obtener así los parámetros del proceso, que permiten su caracterización y establecer las comparaciones que en cada momento se consideren oportunas.

Cinco de los modelos más utilizados para el ajuste y la interpretación de los datos experimentales son: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), Brunauer Emmett y Teller (BET) y el modelo de Guggenheim, Anderson y de Boer (GAB). Se detallan a continuación.

Isoterma de Langmuir

Es un modelo termodinámico que se basa en las siguientes suposiciones: a) la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de soluto sobre la superficie del adsorbente, b) la energía de activación es constante, c) no existe interacción entre las moléculas adsorbidas. La expresión matemática que adopta este modelo es la siguiente:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_0} + \frac{C_e}{q_0} \quad [2.1]$$

donde q_e ($\mu\text{mol/g}$) es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en equilibrio con una disolución de concentración C_e ($\mu\text{mol/L}$), q_0 es la cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente que forma una monocapa, y K_L ($\text{L}/\mu\text{mol}$) es una constante de equilibrio que varía con la temperatura según la ecuación de van't Hoff:

$$K_L = K_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H}{R.T}\right) \quad [2.2]$$

en la que k_0 es una constante relacionada con la entropía, ΔH es la entalpía de adsorción, R la constante universal de los gases y T la temperatura.

Representando q_e frente a C_e , se obtiene una línea recta de pendiente $1/q_0$ y ordenada $1/q_0$ K_L . Las características esenciales de las isothermas de Langmuir pueden ser expresadas en términos de un parámetro de equilibrio adimensional (R_L) definido por Weber y Chakkravorti [214] de la forma:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad [2.3]$$

donde K_L es la constante de Langmuir y C_0 es la concentración inicial del soluto. El parámetro R_L indica la forma de la isoterma ($R_L > 1$ no favorable; $R_L = 1$ lineal; $0 < R_L < 1$ favorable; $R_L = 0$ irreversible).

Este tipo de isoterma es típica de superficies homogéneas. Para el caso de las superficies heterogéneas, la isoterma de adsorción no presenta un límite claro de adsorción en monocapa. Se trata de una isoterma de Freundlich.

Isoterma de Freundlich

Es un modelo empírico que se desarrolló originalmente para tener en cuenta el hecho de que la superficie no fuera homogénea, como suponía la ecuación de Langmuir. La ecuación supone que al aumentar la energía libre de adsorción el número de centros de adsorción disminuye exponencialmente, y que no se desprecia la fuerza de interacción entre las moléculas de adsorbato [215]. Estas suposiciones conducen a la siguiente expresión:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad [2.4]$$

donde K_F ($L \cdot \mu\text{mol}^{1-n}/g$) es una constante indicativa de la capacidad de adsorción relativa del adsorbente y $1/n$ ($0 < 1/n < 1$) una constante que indica la intensidad de la adsorción. Se pueden obtener dichas constantes del ajuste lineal de la ecuación (2.4) en forma logarítmica:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad [2.5]$$

La representación de $\ln q_e$ frente a $\ln C_e$ permite obtener $1/n$ de la pendiente y K_F de la ordenada en el origen.

Isoterma D-R

La isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) permite calcular la energía de adsorción y caracterizar la naturaleza del proceso como un proceso físico o químico. La forma lineal de la ecuación del modelo D-R puede escribirse como:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad [2.6]$$

donde q_m es la capacidad máxima de adsorción (monocapa), β es el coeficiente de actividad vinculado a la energía de adsorción (mol^2/J^2) y ε es el potencial de Polanyi que se calcula con la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = R.T. \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad [2.7]$$

La energía de adsorción, E (kJ/mol) se calcula mediante la ecuación: $E = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \beta}}$.

Isoterma BET

La teoría B.E.T. fue obtenida por Brunauer, Emmett y Teller, basada en la desarrollada por Langmuir y extendida a la formación de multicapas. Cuando el adsorbato se encuentra en disolución, la ecuación de esta isoterma es:

$$q_e = \frac{q_s \cdot C_{BET} \cdot C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (C_{BET} - 1) \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad [2.8]$$

donde q_s es la capacidad máxima de adsorción ($\mu\text{mol/g}$), C_s : la concentración de la monocapa saturada ($\mu\text{mol/L}$) y C_{BET} : constante de BET.

Isoterma GAB

El modelo de Guggenheim, Anderson y de Boer (GAB) es básicamente similar al de BET en sus hipótesis de adsorción física localizada en multicapas sin interacciones laterales. Postulando que el estado de moléculas adsorbidas a partir de la segunda capa son idénticas entre sí pero diferente del estado líquido, los autores introducen un segundo estado de adsorción diferenciado para las moléculas de adsorbato. Las mayores ventajas del modelo de GAB son que

presenta sólo tres parámetros con significados físicos y que describe la adsorción para un intervalo de concentración alto. Su expresión es:

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_1 \cdot C_e}{(1 - k_2 \cdot C_e)[1 + (k_1 - k_2) \cdot C_e]} \quad [2.9]$$

donde q_m es la capacidad máxima de la primera capa ($\mu\text{mol/g}$); k_1 la constante de GAB para la primera capa ($\text{L}/\mu\text{mol}$) y k_2 la constante de GAB para la segunda capa ($\text{L}/\mu\text{mol}$).

3.3. Funciones termodinámicas

Si las experiencias de adsorción para un mismo sistema se llevan a cabo a dos temperaturas diferentes, es posible estimar las funciones termodinámicas del proceso: energía libre, ΔG^0 , entalpía, ΔH^0 , y entropía, ΔS^0 , simplemente aplicando las expresiones 2.10 y 2.11 [216]:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K) \quad [2.10]$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad [2.11]$$

donde R es la constante universal de los gases ($8314 \text{ J}/\mu\text{mol}\cdot\text{K}$), T es la temperatura absoluta (K), y K la constante del modelo de adsorción. En general, como es bien sabido, ΔG^0 es la función que indica la tendencia del proceso y si éste es más o menos favorable desde el punto de vista termodinámico. Obviamente, el valor de ΔG^0 depende de los valores de ΔH^0 y ΔS^0 .

3.4. Modelos cinéticos

Para identificar el mecanismo controlante en la velocidad de adsorción del contaminante sobre el CA, se considera que la adsorción se da con la transferencia de una molécula de la fase líquida hacia la fase sólida y que se rige por las leyes de equilibrio entre la concentración de la fase líquida y la concentración de la fase sólida sobre la superficie del material que actúa como adsorbente [217].

A continuación se hace una breve descripción de los tres de los modelos más utilizados para realizar los estudios cinéticos.

Modelo de primer orden

Este modelo considera que la fuerza impulsora es la diferencia entre la concentración del soluto adsorbido en el equilibrio y la concentración del soluto adsorbido a un tiempo determinado, de modo que la velocidad de adsorción viene determinada por la siguiente ecuación [218].

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad [2.12]$$

donde k_1 (min^{-1}) es la velocidad de primer orden, q_e y q_t ($\mu\text{mol/g}$) se corresponden con la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio y en tiempo t , respectivamente. Integrando la Ec. (2.12) entre las condiciones límites $q_t = 0$ cuando $t = 0$ y $q_t = q_t$ cuando $t = t$, se obtiene la ecuación (2.13):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad [2.13]$$

De esta forma, representando los valores de $\ln(q_e - q_t)$ frente a t , a partir de la pendiente y la ordenada, se puede obtener el valor de la constante de la velocidad del proceso de adsorción k_1 y la concentración del soluto en el equilibrio (q_e).

Modelo de segundo orden

De forma parecida al caso anterior, la velocidad total de adsorción en el modelo cinético de segundo orden es proporcional a la fuerza impulsora, pero en este caso, al cuadrado de la misma. Así, una cinética de segundo orden puede expresarse según la ecuación [219]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad [2.14]$$

donde k_2 ($\text{g}/\mu\text{mol} \cdot \text{min}$) es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden. Integrando la Ec. (2.14) entre las condiciones límites $q_t = 0$ cuando $t = 0$ y $q_t = q_t$ en el instante $t = t$ se obtiene la ecuación:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad [2.15]$$

Si se representa t/q_t frente a t se puede obtener, a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen, los valores de q_e y k_2 , respectivamente.

Modelo de difusión intraparticular

Los dos modelos cinéticos descritos previamente se corresponden con modelos basados en la interacción del adsorbato con el adsorbente. El modelo cinético de difusión intraparticular diseñado por Weber y Morris [220] es, un modelo cinético basado en la difusión del adsorbato hasta penetrar en el adsorbente.

Esta ecuación puede escribirse de la forma:

$$q_t = k_i \cdot t^{\frac{1}{2}} + c \quad [2.16]$$

donde k_i ($\text{mol/g} \cdot \text{min}^{1/2}$) es la constante de velocidad de difusión intraparticular y C es una constante que da una idea sobre el espesor de la película líquida “boundary layer” que rodea al adsorbente.

Según Weber y Morris [220], si la difusión intraparticular es el paso limitante de velocidad del proceso, la representación gráfica del adsorbato adsorbido (por ejemplo, un herbicida) frente a la raíz cuadrada del tiempo de contacto ($t^{0.5}$) debería dar una línea recta, que pasará por el origen de coordenadas cuando la difusión intraparticular sea el único paso limitante de velocidad del proceso en la eliminación del adsorbato.

3.5. Factores que influyen la adsorción de herbicidas por carbones activados

Entre los factores que influyen en la adsorción en fase líquida de un determinado compuesto adsorbible sobre la superficie de un sólido adsorbente se encuentran: las características del adsorbente y del adsorbato, la química de la disolución, la temperatura de adsorción y el pH del medio del proceso.

Naturaleza del adsorbente

En la adsorción en fase líquida, pueden ser importantes las propiedades químicas superficiales del adsorbente, como sus características estructurales. Por un lado, la naturaleza química de la superficie del adsorbente influye en los enlaces que se forme entre éste y el adsorbato. Por otra parte, sus propiedades texturales como son la superficie específica, el volumen de poros y tamaño de partícula, son determinantes para determinar la cantidad total del adsorbato retenida en el equilibrio, como para la cinética del proceso. Muchos autores estudiaron la influencia de la naturaleza del adsorbente (CA) para la adsorción de herbicidas, que se detalla a continuación.

Las propiedades adsorbentes de un CA dependen de la distribución de grupos funcionales en la superficie del CA. En particular, las sustancias polares se retienen débilmente sobre la superficie (apolar) del CA. En estos casos, la fijación al carbono de (heteroátomos), principalmente oxígeno e hidrógeno, formando estructuras o grupos funcionales tipo ácido carboxílico, lactona, carbonilo, etc. [221-222], eleva la afinidad de las sustancias polares por la superficies del adsorbente, pudiendo dar un carácter ácido-base al carbono [223-224]. Yang et al. [211] estudiaron el efecto de la superficie química de los CA en el proceso de adsorción de diferentes herbicidas. Estos autores mostraron que la superficie de los carbones que poseen mayor carácter hidrófilo tenía mayor afinidad por el agua. Estas moléculas de agua impedían el acceso de las moléculas de herbicidas a la superficie de carbón, provocando una disminución de la cantidad adsorbida.

El efecto de grupos funcionales en la superficie del CA también ha sido estudiado por Sun et al. [225]. Los autores hicieron un estudio del efecto del contenido de oxígeno en los enlaces carbono-heteroátomos (oxígeno) en la adsorción de varios herbicidas (diuron, fluridone y norflurazon) por nanotubos de carbono de multipared (MWCNT) con contenido de oxígeno de 1,52-7,58%. En este estudio se mostró que el aumento del contenido de oxígeno de MWCNT disminuye la adsorción debido a la desprotonación de los grupos carboxílicos.

Unos de los parámetros importantes que afectan el proceso de adsorción es el tamaño de partículas. Fontecha-Cámara et al. [36] verificaron este efecto comparando la velocidad de adsorción del diuron con tres CA con partículas de diferente tamaño; fibra (0,009 mm de diámetro), carbón en polvo (0,03 mm) y carbón granular (0,5-1 mm). Los autores mostraron que la cinética de adsorción sobre fibras de CA fue mucho más rápida que en el caso de carbones granulares, y similar en el caso de CA en polvo, debido fundamentalmente al tamaño mucho más pequeño de la fibra. El mismo efecto fue estudiado por Sun et al. [225] quien emplearon nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) y de multipared (MWCNT de diferente diámetro, <10 nm, 10-20 nm y de 20-40 nm) en la adsorción de varios herbicidas (diuron, fluridone y norflurazon) mostrando que la capacidad de adsorción de SWCNT y de MWCNT-10 nm eran mucho más altos que los de MWCNT-20nm y de MWCNT-40nm.

Dentro de las características del CA se encuentra la superficie específica y la distribución de tamaño de poros, y que afectan en gran medida en la adsorción de contaminantes. Estudios recientes [226] mostraron que la capacidad de adsorción de los herbicidas (diuron y diclorobenil) sobre los nanotubos de carbón de multipared (CNT) aumenta con el aumento del área BET y con el volumen de poros del CA. El mismo efecto fue constatado por López-Ramón et al. [227]

quienes evaluaron el proceso de adsorción del diuron y del amitrol con varios tipos de CA (fibra, tela y granular), tanto bajo condiciones estáticas como dinámicas. La tela de CA fue el mejor adsorbente para el diuron bajo condiciones dinámicas porque tenía el mayor volumen de mesoporos y de área superficial. Los valores de la capacidad de adsorción por CA granular, tela de CA y fibra de CA fueron de 316, 870 y 667 mg/g, respectivamente.

Coelho et al. [191] estudiaron la influencia de las propiedades superficiales de los CA en la adsorción del herbicida molinato y la posterior bio-regeneración del adsorbente. Estos autores encontraron que la adsorción de molinato y la parcial bio-regeneración del adsorbente está favorecida cuando se utilizan carbones activados que contienen principalmente meso y macroporos. La mayor capacidad de adsorción se obtenía cuando el carbón original fue sometido a un tratamiento térmico ya que originó un carbón más hidrófobo.

Naturaleza del adsorbato

La solubilidad del adsorbato, la hidrofobicidad, el tamaño molecular, los grupos funcionales y la polaridad son factores que afectan en el proceso de adsorción. Cuanto mayor sea la solubilidad del adsorbato en el disolvente de la fase líquida, menor será el grado de adsorción en el material adsorbente [228], mientras que el grado de la hidrofobicidad del adsorbato se asocia a los valores de $\log K_{ow}$ (coeficiente de partición octanol agua). Así que Fontecha-Cámara et al. [229] realizaron la eliminación de los herbicidas diuron y aminotriazol de disoluciones acuosas sobre una fibra de CA y su correspondiente forma oxidada. Estos autores concluyeron que la cantidad adsorbida del diuron fue mucho mayor que la del aminotriazol, debido a que el diuron es una molécula más insoluble y más hidrófoba que el aminotriazol y posee un mayor momento dipolar, por tanto las interacciones hidrófobas y de van der Waals fueron mayores en el caso del diuron. En otro trabajo de Fontecha-Cámara et al. [36] se realizó la adsorción de diuron y amitron sobre CA, mostraron que la cantidad adsorbida en el equilibrio fue controlada por la hidrofobicidad, la solubilidad y el momento dipolar de los herbicidas. Resultados similares fueron descritos también por otros autores [227].

La presencia de grupos funcionales en la superficie del adsorbato es de gran importancia, puesto que estos grupos pueden interaccionar con otros grupos superficiales del adsorbente, dando lugar a enlaces químicos de mayor o menor estabilidad (quimisorción) y a adsorciones específicas [228]. En cuanto a la naturaleza iónica de adsorbato, su grado de ionización determina en gran medida la adsorción sobre el sólido adsorbente [230-231]. Ayranci et al. [210] estudiaron la adsorción de varios herbicidas sobre una tela de CA. Según estos autores la estructura de los

diferentes herbicidas juega un papel importante en la extensión de la adsorción, ya que la presencia del anillo aromático en la estructura de los herbicidas favorece las interacciones de dispersión entre los electrones del anillo aromático del herbicida y los electrones de las capas gráficas de la superficie del carbón. Para los herbicidas estudiados la cinética de adsorción encontrada sigue una ley de primer o segundo orden.

La polaridad del adsorbato se considera uno de los aspectos que tiene mayor influencia en la adsorción. Matsu et al. [34] estudiaron la adsorción de herbicidas con CA granular. El principal objetivo de este estudio fue explicar los mecanismos por los que la materia orgánica natural afecta a la adsorción de un herbicida no polar (atrazina) y otra polar (asulam). Los resultados de este estudio mostraron que la extensión con la cual la materia orgánica natural reduce la adsorción de los herbicidas de las aguas naturales estaba fuertemente relacionada con la polaridad el herbicida.

Efecto de la temperatura de adsorción

La temperatura es un factor importante que influye en el proceso de adsorción en fase líquida de compuestos orgánicos sobre materiales de carbón. El efecto más común de la adsorción es exotérmico, por lo que un aumento de la temperatura da lugar a una disminución en la capacidad de adsorción. El efecto endotérmico de la adsorción fue estudiado por Fontecha-Cámara et al. [232]. Según los autores, la capacidad de adsorción de diuron por CA en fibra a pH 7 aumenta con la temperatura. Los autores explicaron esta naturaleza endotérmica mencionando que al aumentar la temperatura, la molécula (diuron) se hace más plana ya que se libera de puentes de hidrógeno y así puede acceder más a los poros del CA.

Otros autores como Jianhua et al. [233] realizaron la adsorción del diuron sobre fibra de CA. Encontraron que la cinética de adsorción sigue una ecuación de segundo orden. Por otra parte, este estudio muestra la importancia de la temperatura en el proceso de adsorción. A bajas temperaturas se favorece la formación de enlaces de hidrógeno entre soluto y disolvente (diuron y agua).

Efecto del pH

El pH de la disolución afecta tanto al sólido adsorbente como al adsorbato. Por una parte iones hidronio e hidroxilo se adsorben fuertemente sobre algunos adsorbentes, estableciéndose una competencia con la retención del adsorbato. Por otra el pH determina también el grado de

disociación del adsorbato, de manera que se puede aumentar la solubilidad en la fase líquida (especie en forma iónica) o su retención en la fase sólida (especie en forma neutra) [234].

Tae-Young kim et al. [235] evaluaron la adsorción de los herbicidas CPA (ácido 4-clorofenoxiacético); MCPA (ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético) y 2,4-D (ácido 2,4-dichlorofenoxiacético) sobre distintos CA. Los autores encontraron que la adsorción de estos herbicidas aumentó con una disminución del pH. En la misma línea Hameed et al. [236] realizaron la adsorción del 2,4-D por CA y encontraron que la capacidad de adsorción aumentó cuando disminuía el pH, observando que el proceso de adsorción depende de gran medida del pH de la disolución que afecta a la carga superficial de los adsorbente y el grado de ionización y especiación del adsorbato.

En otros trabajos [229] se estudió el efecto del pH de la disolución en la eliminación de los herbicidas diuron y aminotriazol de disoluciones acuosas sobre una fibra de CA y su correspondiente forma oxidada. La mayor capacidad de adsorción se obtuvo a pH 7 cuando las moléculas de diuron están sin disociar y la superficie de la fibra no tiene carga. Estos autores también estudiaron el efecto de la fuerza iónica de la disolución mostrando una mayor capacidad de adsorción al aumentar la concentración de KCl lo cual se relacionaba con una disminución en la solubilidad del diuron y una disminución de las repulsiones electrostáticas. La oxidación del adsorbente produjo un menor valor de la capacidad de adsorción debido a la disminución en las interacciones hidrófobas.

Estos autores [209] evaluaron el efecto del pH (2-10) en el proceso de adsorción de fluroxypyr (FLX) sobre CA. La capacidad de adsorción disminuyó a medida que aumentaba el pH, alcanzando la máxima capacidad de adsorción para pH 2. Este hecho se debe a que las moléculas de fluroxypyr se encuentran en estado no disociado (o neutro) a pH inferior a 2. Por encima de este pH (pH 6-9) aparece la especie aniónica (FLX^-) debido a la desprotonación del grupo carboxílico. A pH superior a 9 aparece otra especie aniónica (FLX^{2-}) la cual es debido a la desprotonación del grupo amino.

3.6. Adsorción de diuron mediante carbones activados

La bibliografía recoge algunos trabajos centrados en los procesos de adsorción de diuron sobre CA. La **Tabla 3.2** recoge las publicaciones relativas a los procesos de adsorción de diuron sobre diferentes CA a partir del año 2006.

ADSORCIÓN DE HERBICIDAS POR CARBONES ACTIVADOS

Tabla 3.2. Publicaciones más relevantes sobre la adsorción de diuron en carbones activados.

CA	Características del CA				Condiciones de adsorción		Equilibrio de adsorción				Cinética de adsorción				Ref	
	S _{BET} (m ² /g)	V _{me} (cm ³ /g)	V _{mi} (cm ³ /g)	d(nm)	T (°C)	pH	Langmuir		Freundlich		Primer-orden		segundo-orden	difusión		
							Q _L (mg/g)	K _L (L/g)	K _F (mg/g). (mg/L) ^{-1/n}	n	q ₁ (m g/g)	K ₁ (min ⁻¹)	q ₂ (mg/ g)	K ₂ (g/mg. min)		K _d
MWCNT	258,6	0,58	0,029	3-5	25	7 (0,01M:HCl) + (0,01M:NaOH)	395,9	110,1	31,83	0,26					[237]	
MWCNT-ox	427,5	0,89	0,041	3-5		486,0	153,3	44,32	0,29							
SWCNT				-	25	= 7			29,00	0,14					[225]	
MWCNT10				< 10		0,01M:NaNO ₃			27,51	0,16						
MWCNT20				10-20					6520	0,18						
MWCNT40				20-40					5856	0,16						
CAG	1709	0,017	0,734		25	7 (0,01M:KCl)	667	500								[227]
FCA	2128	0,028	0,913				870	2500								
TCA	1191	0,006	0,494				316	1075								
FCA	1709	0,017	0,733		15	7 (0,01M:KCl)	345	476								[18]
				25	625		2000									
				35	909		3336									
				45	917		3450									
FCA	2128	0,028	0,865		15		161	15								[232]
					25		263	29								
					45		476	351								
FCA	1709	-	0,734	1,69	15	7 (0,01M:KCl)	345	476								
					35		909	3336								

ADSORCIÓN DE HERBICIDAS POR CARBONES ACTIVADOS

Tabla 3.2. Continuación.

CA	Características del CA			Condiciones de adsorción		Equilibrio de adsorción				Cinética de adsorción					Ref		
	S _{BET} (m ² /g)	V _{me} (cm ³ /g)	V _{mi} (cm ³ /g)	d(nm)	T (°C)	pH	Langmuir		Freundlich	primer orden		Segundo orden		difusión			
							Q _L (mg/g)	K _L (L/g)	K _F (mg/g).	n	q ₁ (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	q ₂ (mg/g)	K ₂ (g/mg .min)		K _d (mg/g.min ^{0,5})	C
FCA	1476				25	6,4					52,22	0,025	86,96	0,008		[233]	
					35							88,75	0,040	86,17	0,006		
					45							90,78	0,053	93,12	0,001		
CAG					25						17	0,024	19,7	2.10 ⁻³	5,6	-	[36]
FCA											26,2	0,885	24,2	0,285	-	-	

MWCNT : Nanotubos de carbono de multipared.

MWCNT-ox: Nanotubos de carbono de multipared oxidado.

TCA: Tela de carbón activado.

FCA: Fibra de carbón activado.

CAG: Carbón activado granular.

Los resultados de los trabajos anteriores, muestran la gran dificultad que entraña la adsorción para el sistema diuron-agua-adsorbente. Por ello, parece conveniente utilizar simulación molecular para poder comprender mejor el proceso de adsorción y predecir el comportamiento del sistema diuron-agua-adsorbente.

3.7. Metodología COSMO-RS

Se utilizó el método COSMO-RS (Conductor-like Screening Model for Real Solvents), para estimar propiedades termodinámicas y moleculares del sistema disolvente-adsorbato-adsorbente (agua-adsorbato-CA), que permite analizar las propiedades termodinámicas de fluidos puros y mezclas utilizando únicamente información estructural de moléculas [238], tales como la energía libre de Gibbs y las constantes de equilibrio de reacción [239], datos de equilibrio como la solubilidad de sistemas L-L [240] y el coeficiente de partición [241], entalpía de exceso [242] y los valores de pKa [243].

Además, el método COSMO-RS se puede aplicar a la predicción de datos de equilibrio de adsorción en solución acuosa [244-246]. El procedimiento COSMO-RS, consiste formalmente en tres etapas: en primer lugar, se optimizan las estructuras moleculares de los componentes del sistema mediante cálculos químico-cuánticos; posteriormente, se obtiene la distribución de carga polarizada de dichos componentes del sistema mediante el método de solvatación continua COSMO; finalmente, mediante el software COSMOtherm se calcula el σ -Profile y se realiza un tratamiento termodinámico estadístico de la interacción soluto-disolvente mediante el método COSMO-RS, que conduce a la estimación de las propiedades del fluido. En la **Figura 3.5** se presenta un esquema del procedimiento seguido para el cálculo de las propiedades termo-físicas de los fluidos.

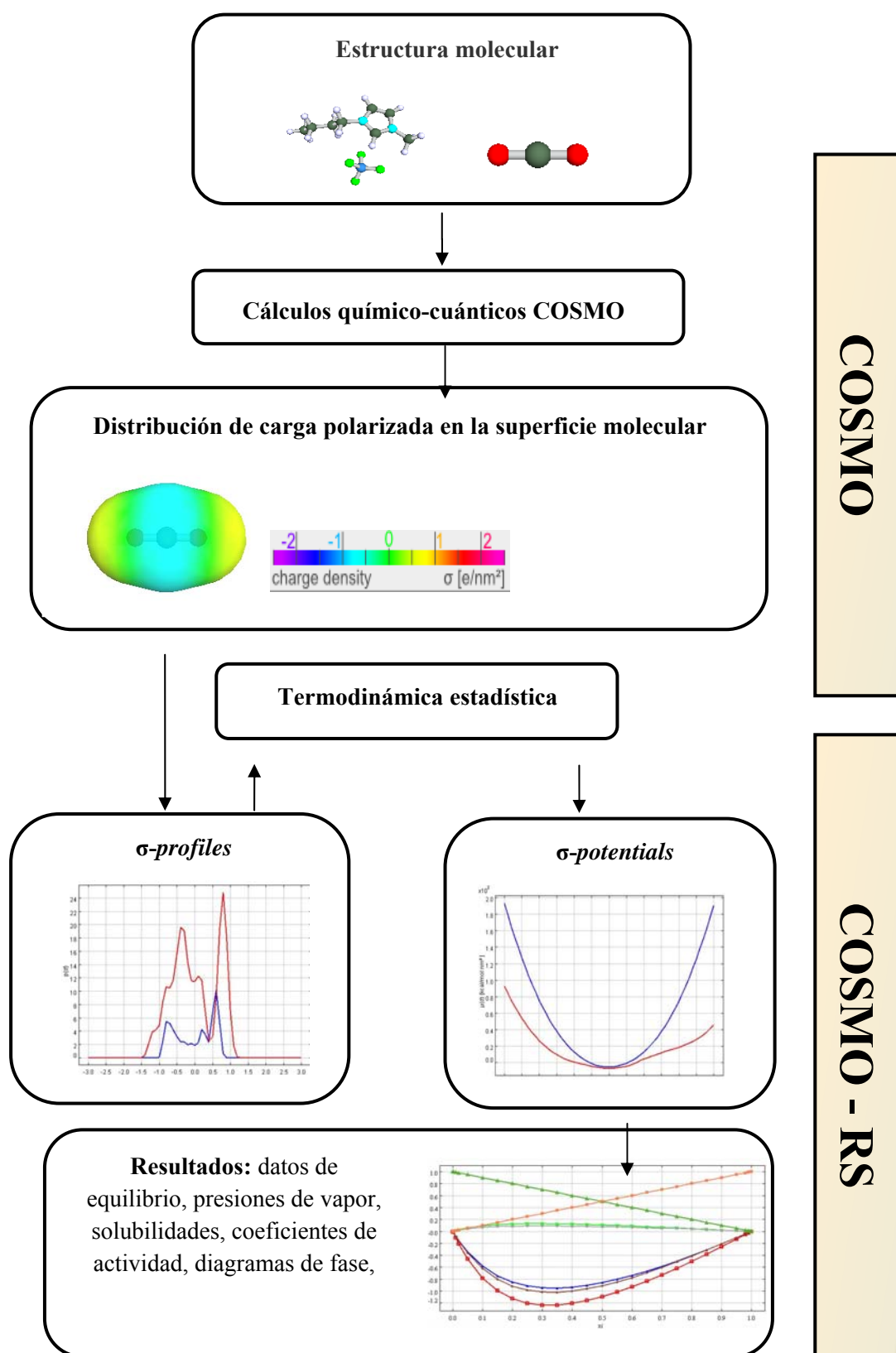


Figura 3.5. Procedimiento COSMO-RS para el cálculo de las propiedades termo-físicas de los fluidos.

En este trabajo, la geometría molecular de todas las especies (CA, agua y diuron) se ha optimizado a nivel computacional B3LYP/6-31++G** en fase gas usando el paquete químico-cuántico Gaussian03.

En relación con los modelos moleculares utilizados para simular el diuron, Pastrana et al. [209] utilizaron cálculos químico-cuánticos basados en el funcional de densidad híbrido B3LYP con la base Pople 6-31+G* para analizar el efecto del pH (2-9) en el proceso de adsorción del herbicida fluroxypyr por carbones activados. Se calculó el momento dipolar y el área molecular de la superficie del adsorbato. Según los autores, la molécula de fluroxypyr puede existir con diferentes conformaciones moleculares de diversa estabilidad energética. Asimismo, Fontecha-Cámara et al. [232] evaluaron el efecto endotérmico de la adsorción del diuron por CA mediante cálculos químico-cuánticos DFT para identificar posibles conformaciones moleculares presentes en las disoluciones acuosas. Las estructuras obtenidas de la molécula de diuron, junto con sus dimensiones moleculares, se recogen en la **Figura 3.6**.

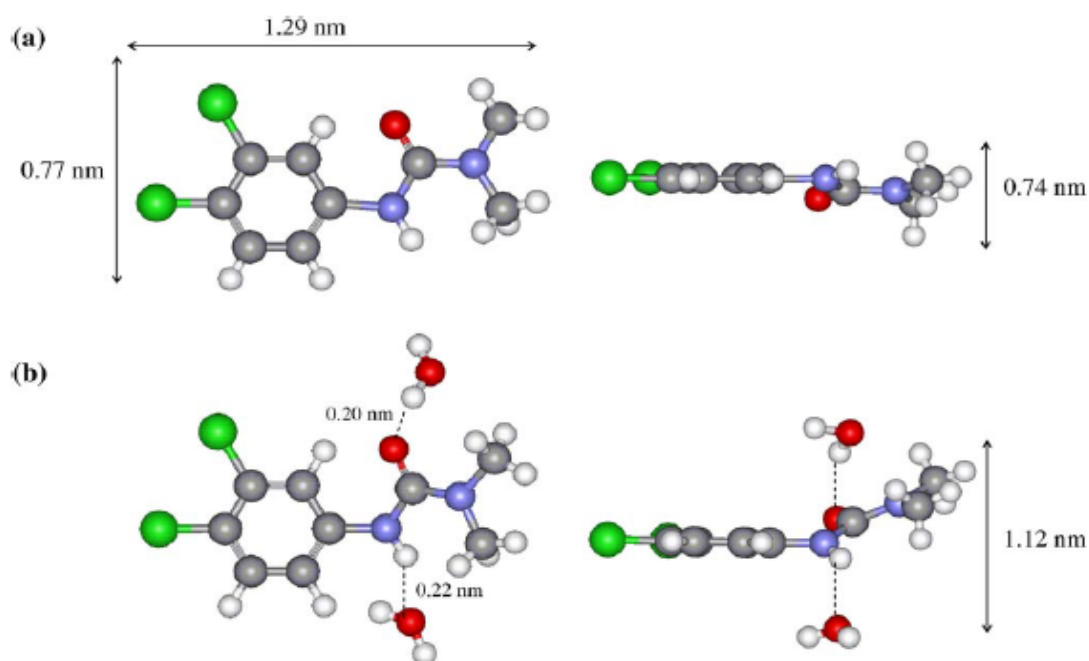


Figura 3.6. Estructura molecular del diuron (a), diuron + (H₂O)₂ (b)
 ● Cl ● N ● O ● H. [232].

Similares conformaciones fueran obtenidas por Dos Santos et al. [247]. Los autores demostraron que el diuron puede tener cuatro conformaciones diferentes en fase gaseosa que se clasifican como trans o cis de acuerdo con la posición relativa de N-H y C=O en el grupo H-N-C=O y como planas y no planas. Las estructuras más estables corresponden a la

conformación trans. Los autores también estudiaron el efecto de la formación de enlaces de hidrógeno entre agua y diurón y llegaron a la conclusión de que la formación de enlaces de hidrógeno afecta a la geometría de las conformaciones más estables, promoviendo la formación de estructuras no planas con un ángulo dihedro de 31° entre el anillo de fenilo y el grupo urea, como está mostrado en la **Figura 3.6**.

En este estudio, se utilizó el cálculo de las frecuencias vibracionales para confirmar la presencia de un mínimo de energía.

Para los cálculos COSMO-RS de este estudio se ha seguido un procedimiento estándar, consistente en tres pasos:

- Primero, se ha utilizado el Gaussian03 para computar el fichero COSMO. El barrido de carga en superficie molecular para cada especie se ha calculado por el modelo de solvatación continua usando el nivel de teoría BVP86/TZPV/DGA1.
- Segundo, se ha usado el fichero COSMO como input en el software COSMOtherm para calcular las propiedades termodinámicas de mezclas binarias (agua-adsorbato, adsorbato-CA) y sistemas ternarios (agua-adsorbato-CA), implicados en los fenómenos de adsorción.
- Por último, y de acuerdo con el método cuántico elegido, se ha utilizado la parametrización (BP_TZPV_C21_0106) requerida para el cálculo de datos químico-físicos, que contiene también parámetros intrínsecos del modelo COSMO-RS.

CAPÍTULO 4.

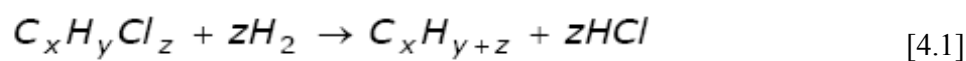
LA HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE COMPUESTOS ORGANOCLORADOS

LA HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE COMPUESTOS ORGANOCOLORADOS

4.1. Introducción

La hidrodecoloración catalítica en fase líquida es un método sencillo, económico y seguro para la eliminación de diferentes contaminantes organocolorados. La reacción de hidrodecoloración consiste en la rotura del enlace carbono-cloro de una molécula orgánica mediante su hidrogenación, convirtiéndose los compuestos orgánicos colorados en el correspondiente compuesto orgánico y el cloro es eliminado como HCl, el cual se encuentra disociado en el caso de reacciones en medio acuoso, lo que provoca una acidez fácilmente neutralizable en el medio de reacción.

Una reacción típica de hidrodecoloración puede representarse mediante la siguiente expresión:



En una reacción de hidrodecoloración tienen lugar las siguientes etapas:

- disociación de la molécula de H₂;
- hidrogenólisis del heteroenlace C-Cl;
- formación de los heteroenlaces H-C y H-Cl.

Los procesos de hidrodecoloración catalítica en medio acuoso han sido estudiados por distintos autores. Estos procesos presentan un potencial muy prometedor para la eliminación de estos efluentes acuosos, presentando las siguientes ventajas frente a otras técnicas utilizadas para el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos organocolorados:

- Es efectiva para decolorar una amplia variedad de compuestos colorados presentes en cualquier matriz: acuosa, orgánica o gaseosa [248-249].

- Se puede realizar bajo condiciones de presión y temperatura mucho más suaves, como temperatura ambiente y presión atmosférica, con lo cual se impide la deposición de materiales carbonosos sobre el catalizador. Además, los problemas de puntos locales de calentamiento en el catalizador son menos agudos [249-250].
- Las instalaciones son bastante sencillas, lo que permite la construcción de pequeñas unidades de tratamiento cercanas a los lugares de producción de los residuos organoclorados, es decir, el tratamiento de los contaminantes *in situ*, evitándose así el transporte de los contaminantes de un lugar a otro [251-252].
- Es ambientalmente más amigable, ya que las condiciones de trabajo utilizadas impiden la formación de otros contaminantes como CO_x, NO_x, dioxinas y furanos, entre otros. Estas sustancias se caracterizan porque precisan de altas temperaturas y presencia de oxígeno para formarse, condiciones que no se presentan en la hidrodecoloración catalítica [253-254].
- Se pueden utilizar otros donadores de hidrógeno diferentes al hidrógeno molecular, lo que hace el proceso sea menos peligroso y más económico y viable a nivel industrial [255-256].
- Las condiciones de reacción suaves utilizadas en los procesos de hidrodecoloración hacen que esta tecnología sea más económica y competitiva que otros métodos de degradación aplicados actualmente.

Por otro lado, a pesar de sus notables ventajas, existen limitaciones para este proceso, entre las cuales cabe destacar el incremento en los costes que suponen los catalizadores empleados, además de la necesidad de realizar un cambio periódico de los mismos debido a su progresiva pérdida de actividad. Por otro lado, el uso de H₂ como agente reductor exige la necesidad de tomar medidas de seguridad especiales debido a la peligrosidad de este gas.

La bibliografía recoge la utilización de la hidrodecoloración para eliminar compuestos muy diversos, entre los que cabe destacar policlorobifenilos (PCBs), policlorodibenzo-*p*-dioxinas (PCDDs), dibenzofuranos (PCDFs), clorofluorcarbonos (CFCs), hidrocarburos clorados, compuestos aromáticos clorados, compuestos fenólicos clorados y pesticidas clorados.

4.2. Influencia de las condiciones de reacción

Las variables de reacción más estudiadas en la degradación de compuestos organoclorados son: temperatura, presión y medio de reacción. Asimismo, tiene gran influencia en los resultados obtenidos el equipo de reacción empleado.

4.2.1. Efecto de la temperatura

La temperatura es un parámetro decisivo para el desarrollo de la hidrodecloración y para determinar en qué fase se realiza la reacción. El intervalo de temperatura más común para el tratamiento de clorobenzenos y clorofenoles se encuentra en entre 16 y 100 °C [257-258] y para los pesticidas clorados entre 30 y 100 °C [259-261]. En general, a medida que aumenta la temperatura, se produce un aumento en la conversión del compuesto de partida. Zhang et al. [262] estudiaron la reacción de hidrodecloración de octaclorodibenzo-p-furano (OCDF) con un catalizador de Pd entre 30 y 80 °C, a presión atmosférica, indicando que la conversión aumenta de forma considerable con la temperatura de trabajo, alcanzándose conversiones del 99,5 % a 80 °C.

La temperatura de reacción, en las reacciones de hidrodecloración, no sólo afecta a la conversión del compuesto de partida, sino que también influye en la distribución de los compuestos intermedios formados en el medio de reacción. Calvo et al. [263] estudiaron la reacción de hidrodecloración de 2,4-diclorofenol (2,4-D) en continuo con un catalizador de Pd/CA en el intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 100 °C y a una presión de 2,4 bar. En la **Tabla 4.1** se observa que la selectividad hacia los intermedios de reacción, fenol y 2-clorofenol, decreció un 48 y un 27 %, respectivamente, mientras que la selectividad hacia los productos de reacción, ciclohexanona y ciclohexanol, llegó a ser 1,8 y 7,5 veces superior, con el mismo incremento de temperatura. Asimismo, el aumento de la temperatura de reacción fue unido a un aumento de la conversión de 2,4-D, que llegó a ser de 15 puntos porcentuales, cuando la temperatura se incrementó de 25 a 100 °C.

Tabla 4.1. Conversión y selectividad a productos de reacción en la hidrodecloración catalítica de 2,4-D empleando un catalizador de Pd/CA [251].

T	Conversión	2-clorofenol	fenol	ciclohexanona	ciclohexanol	HCl
(°C)	(%)	g producto/g de reactivo convertido				
25	57,4	0,026	0,122	0,235	0,024	0,314
50	67,4	0,022	0,117	0,340	0,025	0,304
75	79,2	0,030	0,085	0,391	0,141	0,352
100	83,2	0,019	0,063	0,417	0,204	0,303

Condiciones de operación: τ : 27,3 kg_{cat}·h/mol, P: 2,4 bar.

4.2.2. Efecto de la presión

Otro variable relevante, junto a la temperatura, es la presión a la que se desarrolla la hidrodecoloración. En la bibliografía se pueden encontrar diversos trabajos en los que se evidencia un aumento en la velocidad de reacción con el incremento de la presión de H_2 [264-265]. Así, Murena y Gioia. [265] estudiaron el efecto de la presión de trabajo en la hidrodecoloración de clorobenceno con un catalizador de Pd/CA, a 30 °C. En el amplio intervalo de presiones estudiado (2-60 bar), observaron un aumento progresivo de la velocidad de reacción con el aumento de la presión del proceso. Este aumento de la velocidad de reacción fue más acusado cuando la presión se incrementó entre 2 y 8 bar, intervalo en el que la velocidad de reacción se vio triplicada, pero dejó de ser relevante a partir de 20 bar.

Sin embargo, esta relación entre el aumento de presión y el incremento de la velocidad de reacción o aumento e la conversión no se ha observado como una regla general. En la **Figura 4.1** se muestran los resultados obtenidos por Calvo et al. [266] para la hidrodecoloración de alacloro en agua con catalizadores de Pd/CA. Los resultados indican que un aumento de la presión de H_2 en el intervalo comprendido entre 2,4 y 6 MPa no originó variaciones significativas en la conversión de alacloro, siendo suficiente una presión reducida para una adecuada transferencia de hidrógeno a la fase líquida.

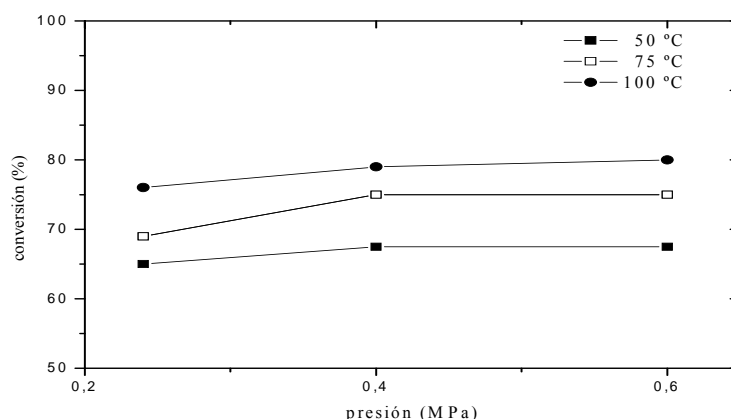


Figura 4.1. Conversiones para la reacción de hidrodecoloración de alacloro (τ : 179 kg_{cat} h/mol; Q_G , 100 N ml/min; $H_2:N_2$, 1:1) [266].

4.2.3. Medio de reacción

La elección del medio de reacción para la hidrodecoloración en fase líquida presenta una gran influencia sobre la eficacia del proceso. El HCl producido, la adición de base, el pH de la disolución y la elección del disolvente son los factores que se debe tener en cuenta a la hora de evaluar la actividad catalítica.

Cuando las reacciones de hidrodecoloración catalítica se llevan a cabo en fase líquida, el HCl producido durante la reacción aumenta con el progreso de la reacción. Así, Aramendía et al. [267] observaron un envenenamiento progresivo del Pd en la hidrodecoloración de clorobenceno en fase acuosa, resultando en un descenso de la velocidad de reacción. Asimismo, al añadir distintas concentraciones de HCl al inicio de la reacción se observa que la actividad catalítica decrece gradualmente al aumentar la cantidad de HCl añadida, hasta un mínimo que se alcanza para la cantidad equivalente generada por conversión total del clorado [268].

Una forma de disminuir el efecto negativo del HCl es adicionando una base al medio de reacción, la cual tiene como función evitar la desactivación del catalizador por deposición del HCl en la superficie. Las bases más utilizadas han sido hidróxidos tales como NaOH, KOH y NH₄OH, cuya adicción generalmente origina un aumento en la velocidad de reacción [269-270]. Este comportamiento se puede explicar debido a que la base limita el envenenamiento del catalizador por HCl, permitiendo una mayor actividad del mismo en el tiempo.

La mayoría de las investigaciones indican que la relación base adicionada / HCl liberado debe ser mayor a uno para neutralizar todo el HCl producido durante la reacción. Sin embargo, es primordial tener presente que una concentración de base muy alta no es conveniente, ya que un medio fuertemente alcalino también podría destruir los poros del soporte catalítico y disolver el metal soportado [256, 268].

Otros de los parámetros más importantes en la hidrodecoloración catalítica de los compuestos clorados es el pH. Yuan y Keane [271] estudiaron el efecto de este parámetro en la hidrodecoloración de 2,4-D. Según los autores, la conversión total de 4,7 g/L de partida del clorado podría originar un máximo de 200 mg/L de HCl, concentración que reduce el pH desde 5 hasta 1,5 en el medio de reacción. La presencia de HCl añadido al inicio de la reacción, en una concentración similar a la que se genera por conversión del clorado, provoca una fuerte inhibición sobre el catalizador. Los autores explican que es la saturación con HCl de la superficie del catalizador lo que provoca la desactivación, fenómeno reversible, ya que el catalizador recupera su actividad inicial tras ser lavado y ajustar el pH. Efecto análogo fue observado por Ordoñez et

al. [272]. Es importante tener en cuenta el intervalo de pH de reacción ya que aumentar el pH a valores muy elevados no asegura operar en el máximo de actividad catalítica. Así, por ejemplo en la hidrodecoloración catalítica de 2,4-D con un catalizador de Pd/Al₂O₃ el intervalo comprendido entre pH 7 y 8 se mostró como el más favorable para llevar a cabo dicha reacción [273].

En la hidrodecoloración catalítica, la elección del disolvente es un factor importante que se debe tener en cuenta para la actividad catalítica, ya que el poder de solvatación depende de la constante dieléctrica, además, de los efectos intrínsecos de los solventes [252, 274-275]. Varios disolventes orgánicos se han evaluado para la hidrodecoloración catalítica de compuestos organocolorados en fase líquida, entre los cuales, los más utilizados son: n-hexano, tolueno, n-heptano y algunos alcoholes como etanol, metanol e isopropanol [276-278]. Sin embargo, se ha llegado a la conclusión de que los alcoholes secundarios son los mejores disolventes para esta reacción, ya que dichos alcoholes pueden donar el α -hidrógeno durante la reacción de hidrodecoloración [279-281, 254].

Gómez-Quero et al. [282] estudiaron el efecto del empleo de distintos disolventes orgánicos (n-hexano, n-propanol, ciclohexano, THF, tolueno, benceno y agua) en la hidrodecoloración de 2,4-D. Las reacciones se realizaron a condiciones suaves de presión y temperatura (1bar; 30 °C) con un catalizador de Pd soportado sobre γ -Al₂O₃. Los resultados obtenidos mostraron que el rendimiento de hidrodecoloración del compuesto clorado se aumenta en el orden: benceno < THF < n-hexano < ciclohexano < alcoholes < agua. Este aumento se debe al aumento en la constante dieléctrica y a la disminución en el volumen molar del disolvente.

4.2.4. Equipos empleados

Los estudios sobre hidrodecoloración recogidos en la bibliografía están realizados principalmente en dos modos de operación, discontinuo y continuo, aunque aparecen también algunos trabajos desarrollados en semicontinuo (continuo para la fase gas).

Las reacciones en continuo se desarrollan en todos los estudios recogidos en bibliografía en reactores de lecho fijo, siendo el esquema de las instalaciones muy similar. El reactor es alimentado simultáneamente por la disolución que se desea tratar y el gas reaccionante. Los caudales de las corrientes son controlados mediante bombas si son líquidos y normalmente con controladores de flujo másico si son gases. En general, la presión dentro del reactor es controlada aguas abajo, con un regulador “back pressure” o similar.

4.2.5. La ecotoxicidad

A pesar de que el objeto de numerosos estudios de hidrodechloración catalítica se centra en la detoxificación de efluentes contaminados, pocos de ellos muestran datos que muestren la eficiencia medioambiental del proceso. La transformación de una molécula clorada en su correspondiente compuesto orgánico libre de cloro, junto con la identificación de los compuestos que forman parte del efluente tras llevarse a cabo la reacción, proporcionan una idea de la eficiencia del proceso. Sin embargo, existen algunos estudios en la literatura que profundizan más en este aspecto, relacionando la ecotoxicidad inicial del efluente de partida con la ecotoxicidad del efluente al final del ensayo [283, 284, 251]. De este modo, Calvo et al. [263] empleando el ensayo de ecotoxicidad Microtox, pusieron de manifiesto que la ecotoxicidad de los productos obtenidos en la hidrodechloración catalítica de 4-clorofenol con catalizadores de Pd/CA fue significativamente inferior a la del compuesto de partida, reduciéndose la ecotoxicidad del efluente en un 90%. En esta línea, Gómez-Quero et al. [284] emplearon el ensayo de ecotoxicidad basado en el crustáceo *Daphnia magna*, para evaluar la disminución de ecotoxicidad en el proceso de hidrodechloración catalítica de 2,4-D, obteniendo valores de reducción de toxicidad en el efluente superiores al 80%.

El ensayo de ecotoxicidad Microtox, fue estudiado también en la hidrodechloración catalítica de los herbicidas clorados alacloro y diurón. Así, Calvo et al. [260, 266] emplearon el ensayo de ecotoxicidad Microtox, y mediante la hidrodechloración se consiguió reducir la ecotoxicidad del alacloro y diuron en un 90%.

4.2.6. El tiempo espacial

El tiempo espacial se considera un factor importante que afecta tanto a la conversión como a la selectividad en la reacción de hidrodechloración. En la hidrodechloración de distintos clorofenoles tales como 2-clorofenol, 4-clorofenol y 2,4-D a 75 °C se observó que la conversión para todos los compuestos estudiados aumentaba con el tiempo espacial. Este aumento es más pronunciado para los tiempos espaciales correspondientes al intervalo de tiempo espacial entre 10,77 y 21,54 kg_{cata} h/mol para el 2-clorofenol; 10,73 y 21,46 kg_{cata} h/mol para 4-clorofenol y entre 13,88 y 27,76 kg_{cata} h/mol para el 2,4-D. Sin embargo, aumentos del tiempo espacial por encima de 30 kg_{cata}.h/mol) no provocaron cambios significativos en la conversión [263]. La misma tendencia fue obtenida para el diuron [168].

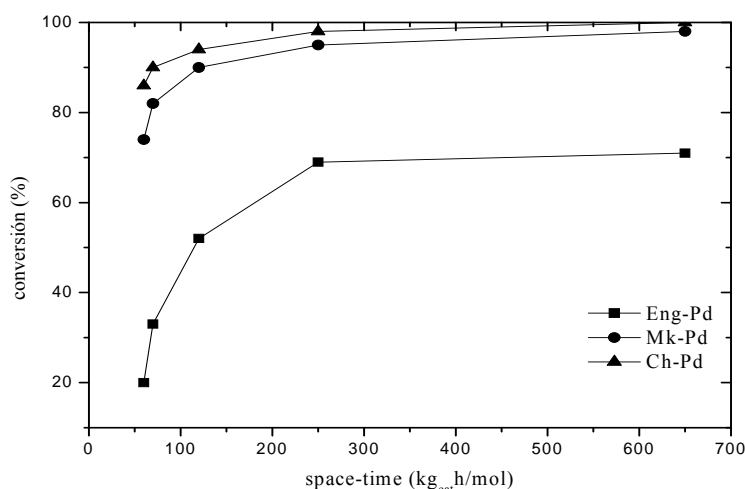


Figura 4.2. Conversión vs tiempo espacial (diuron, 50 °C) [168].

4.3. Catalizadores de hidrodechloración

Los catalizadores empleados en las reacciones de hidrodechloración son materiales sólidos, que suelen estar formados fundamentalmente por una fase activa y un soporte con una elevada área superficial, que sirve para facilitar la dispersión y estabilizar a la fase activa. En algunos catalizadores puede existir un promotor que incrementa la actividad y/o selectividad.

En las reacciones de hidrodechloración se han examinado multitud de sistemas catalíticos, habiéndose encontrado numerosas variables que pueden afectar a la actividad y la selectividad de los catalizadores. Dichas variables pueden estar relacionadas con la síntesis o con la composición del catalizador. Entre los principales factores con influencia sobre la actividad del catalizador cabe destacar el soporte catalítico, la fase activa y la dispersión metálica.

En el estudio de las reacciones de hidrodechloración se han utilizado una gran cantidad de soportes, tanto de origen inorgánico como orgánico. Los principales soportes inorgánicos empleados han sido Al_2O_3 , SiO_2 , zeolitas, ortofosfato de aluminio y óxidos metálicos, como MgO , ZrO_2 , Nb_2O_5 , etc. El CA es el soporte de origen orgánico más utilizado de entre todos los empleados en la reacción de hidrogenación.

El soporte juega un importante papel en la actividad del catalizador. Ukisu et al. [256] estudiaron la hidrodechloración de 2,7-diclorodibenzo-p-dioxina (2,7-DCDD) en disolución alcohólica con tres catalizadores de Pd soportados en diferentes materiales, obteniendo los resultados que se muestran en la **Tabla 4.2**.

El catalizador soportado sobre CA es el de mayor actividad, seguido del Al_2O_3 y de TiO_2 . El catalizador Pd/CA, además de mostrar una gran actividad, presenta una selectividad total hacia el producto no clorado.

Tabla 4.2. Hidrodechloración catalítica de 2,7-DCDD: C_0 : 200 mg/ L; 5 % Pd (p), 30 °C, 3 mg de catalizador, [256].

Catalizador	Tiempo (min)	Conversión (%)	Rendimiento (%)	
			MCDD	DD
Pd/CA	30	>> 99	0	77
Pd/ Al_2O_3	180	87	29	46
Pd/ TiO_2	180	45	30	13

MCDD: monoclorodibenzo-*p*-dioxina; DD: dibenzo-*p*-dioxina.

4.3.1. El carbón activado como soporte catalítico

El CA es ampliamente utilizado como soporte para catalizadores heterogéneos debido a su alta superficie específica, su porosidad, y porque presenta una relativa baja reactividad, un estudio detallado del CA esta en el capítulo 2.

Cuando el CA es utilizado como soporte en catalizadores metálicos, su rendimiento está determinado por la cantidad y tipo de grupos funcionales oxigenados en la superficie del carbón, por su dispersión metálica y su resistencia a la sinterización. La presencia de compuestos oxigenados en la superficie puede conferir nuevas propiedades como la ampliación de sitios donde anclarse los precursores metálicos durante la preparación del catalizador y la existencia de nuevos centros con propiedades ácido-base o redox [287, 288].

Las principales ventajas del uso de CA como soporte en reacciones de hidrodechloración radican en sus propiedades fisicoquímicas que lo hacen prácticamente inerte al efecto del HCl formado durante la reacción. Sin embargo, es necesario un conocimiento del sólido en profundidad antes de utilizarlo como soporte para estas reacciones, ya que su capacidad de adsorción está directamente relacionada con su superficie, la distribución de poros y su composición superficial [281, 287].

La influencia de las propiedades texturales del CA se manifiesta en hechos como que el aumento de la superficie específica favorece la obtención de catalizadores con la fase activa más dispersa, o que al variar la porosidad se puede modificar la selectividad de una reacción [290]. Así

lo sugieren Calvo et al. [260], quienes emplearon catalizadores de Pd soportados sobre diferentes tipos de CA para la hidrodecloración de diuron en fase acuosa. Con el catalizador óptimo se logró una conversión de 98% debido a la estructura del mismo, que es microporosa con mayor distribución de mesoporosidad y con elevada área externa.

Calvo et al. [289, 290] indicaron en sus estudios de hidrodecloración de 4-clorofenol en fase acuosa utilizando catalizadores de Pd soportado sobre CA, que la actividad catalítica del CA se ve afectada por la composición química superficial del soporte. Los CA utilizados como soporte se oxidaron con HNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y H_2O_2 , y posteriormente se trataron térmicamente bajo atmósfera de N_2 en un intervalo de temperaturas de 200 a 900 °C para modificar su superficie química. Trabajando en condiciones moderadas de presión y temperatura (2,4 bar y 50–75 °C) se obtuvo una conversión del 95 % para el 4-clorofenol con el CA oxidado con el HNO_3 . La oxidación y el tratamiento térmico realizados en la superficie del CA afectaron tanto a la conversión del 4-clorofenol y a la selectividad hacia ciclohexanol, el producto considerado como menos tóxico de todos los productos de la reacción. Estos efectos se atribuyeron a la presencia de algunos grupos superficiales oxigenados sobre la superficie del catalizador. En particular, los grupos ácido carboxílico y lactona influyeron en las elevadas conversiones de 4-clorofenol y en la selectividad hacia ciclohexanol. La presencia de estos grupos se relaciona con una distribución más homogénea del Pd sobre la superficie del catalizador [290]. En general, estos tratamientos han resultado efectivos en la eliminación de dichos compuestos, generando efluentes con menor toxicidad y mayor biodegradabilidad.

4.3.2. La fase activa

Además del soporte, la fase activa empleada es una de las variables más importantes del catalizador. Ésta consiste en el agrupamiento químico de átomos que son directamente responsables de la actividad catalítica. Como fases catalíticas activas se han empleado metales de transición y/o sus óxidos, sulfuros, carburos y nitruros, los cuales presentan una extraordinaria capacidad para catalizar reacciones químicas, fundamentalmente debido a la multiplicidad de estados electrónicos superficiales de baja energía, que fácilmente pueden dar o aceptar electrones en los procesos de formación o ruptura de enlaces en la superficie [291]. La elección de una fase activa u otra puede influir tanto en la conversión final, como en la selectividad hacia los productos de reacción. Generalmente, los catalizadores con metales como Pd, Ru, Rh, Ir, Re y Pt originan buenos resultados en la hidrogenólisis de los enlaces carbono-halógeno. Entre ellos, el Pd parece ser el más interesante para la eliminación de átomos de cloro, debido a su amplia reactividad en

reacciones de dehalogenación e hidrogenación, por lo que resulta ser el más empleado en este tipo de reacciones [249, 292-294].

Wiersma et al. [295] llevaron a cabo la reacción de hidrodecoloración de 1 tricolorofluorocarbono en fase gaseosa con catalizadores de Pd, Pt, Rh, Re, Ru e Ir soportados sobre CA. Según el estudio, el Pd fue el más selectivo hacia CH_2F_2 , el Ir y el Ru presentaron una selectividad elevada hacia el producto parcialmente clorado (CHClF_2), el Pt y el Rh mostraron un comportamiento intermedio y el Renio no mostró conversión. En la hidrodecoloración de 1,1,2-tricloroetano con catalizadores de Pd, Pt y Rh soportados sobre CA, a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente (25–40 °C) y presiones suaves (2,74-3,77 bar), se corroboró que el Pd es mucho más activo que el de Pt o Rh, catalizadores con los que se lograron bajas conversiones del reactivo de partida después de 3 h de reacción [296]. En otros trabajos [297], se evaluó la influencia de la fase activa en la hidrodecoloración de 4-Clorofenol empleando catalizadores comerciales de Pd, Pt y Rh soportados en alúmina. Los tres catalizadores resultaron activos en la reacción en condiciones suaves de operación, mostrando el catalizador de Pt/ Al_2O_3 una actividad significativamente inferior. La estabilidad química y mecánica de los catalizadores fue adecuada, no observándose cambios significativos en la superficie específica de los mismos y no detectándose signos de lixiviación de la fase activa. De acuerdo con el estudio cinético realizado, el catalizador de Pd es selectivo a fenol y ciclohexanona, mientras que el catalizador de Pt muestra mayor selectividad a ciclohexanona. Por su parte, el catalizador de Rh presenta una elevada selectividad a ciclohexanona y ciclohexanol, producto de menor toxicidad entre los detectados. Por tanto, los catalizadores más adecuados para la hidrodecoloración de 4-clorofenol fueron los basados en Pd o Rh, destacándose en este último su mayor selectividad al producto menos tóxico de la reacción.

Otro aspecto relevante para evaluar el comportamiento de un catalizador es la dispersión de la fase activa. La pérdida de este aspecto se asocia con la desactivación del catalizador, aunque no existe un consenso acerca de si la reacción de hidrodecoloración es sensible o no a la estructura. Gómez-Quero et al. [284] en la hidrodecoloración de 2,4-D empleando catalizadores de Pd/ Al_2O_3 observaron una mayor actividad catalítica en los catalizadores con tamaños medios de partícula de metal inferiores a 5 nm. Sin embargo, Aramendía et al. [267] y Gómez-Sainero et al. [298] en la reacción de hidrodecoloración en fase líquida de clorobenceno y tetracloruro de carbono, describieron un aumento de la velocidad de reacción cuando el tamaño de la partícula metálica aumentó en el intervalo comprendido entre 5 y 16 nm.

En la mayoría de estudios sobre hidrodecloración catalítica en fase líquida con Pd, se ha encontrado que los catalizadores que contienen ambas especies, Pd^0 y Pd^{n+} , son activos y selectivos a los compuestos organoclorados. Además, se ha comprobado que los catalizadores que contenían solamente una de estas especies eran inactivos. Se ha propuesto que los sitios activos de paladio tienen una naturaleza dual constituida por la asociación de dos especies; una electrodeiciente en electrones y una de paladio metálico $[\text{Pd}^0 \cdots \text{Pd}^{n+}]$. De esta manera, la actividad para la hidrodecloración en fase líquida con paladio está relacionada con la relación $\text{Pd}^{n+}/\text{Pd}^0$, y la máxima actividad corresponde a una relación $\text{Pd}^{n+}/\text{Pd}^0 \approx 1$ [298].

En esta línea, Baeza et al. [258] en su estudio de la hidrodecloración de 4-clorofenol en fase líquida a condiciones suaves de temperatura y presión (30-50 °C, 1atm) evaluaron la influencia del diámetro de Pd en la actividad catalítica. Los autores mostraron que la relación $\text{Pd}^{n+}/\text{Pd}^0$ aumenta con el aumento del diámetro de la partícula. Con las partículas más pequeñas se lograron la mayor actividad catalítica, debido a la alta superficie específica, sin embargo, las partículas más grandes permiten obtener una gran superficie activa por unidad de la superficie específica.

CAPÍTULO 5.

REDUCCION CATALITICA DE NITRATOS EN AGUA

REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NITRATOS EN AGUA

5.1. Introducción

El nitrato es un contaminante relevante en aguas superficiales y subterráneas, en determinadas concentraciones puede causar eutrofización de los ríos y lagos. Además, el nitrato es perjudicial para la salud humana, se reduce en el cuerpo humano, siendo responsable de la metahemoglobinemia la cual implica una deficiencia de oxígeno en la sangre.

Como se ha comentado en el capítulo 1, uno de los métodos más atractivos en la actualidad para la eliminación de nitratos en medio acuoso es la reducción catalítica.

5.2. Mecanismo de la reducción de nitratos

La eliminación catalítica de nitratos utilizando hidrógeno como agente reductor fue descrita por primera vez en 1989 por Vorlop y Take [299]. Estos autores indicaron que era necesaria la presencia de un catalizador bimetalico para conseguir la reducción de los nitratos. Este catalizador debe estar compuesto por un metal noble y por otro metal cuya misión es la de actuar como promotor, siendo la función principal del mismo la reducción catalítica de NO_3^- a NO_2^- y luego a NH_4^+ o a N_2 . Sin embargo, durante la reacción se puede producir también amonio como producto no deseado, tal como se indica en la **Figura 5.1**.

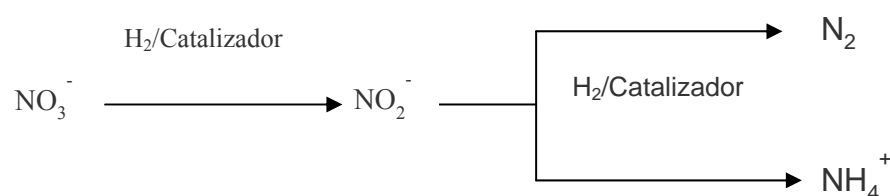
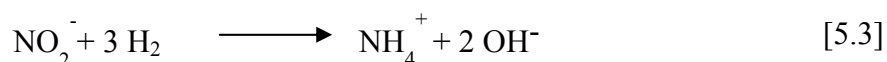
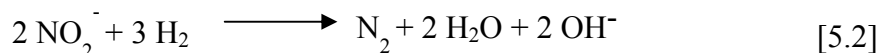
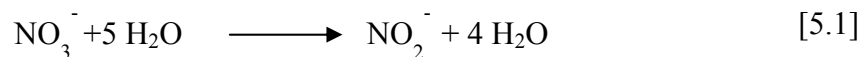


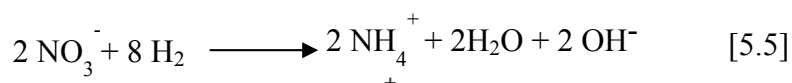
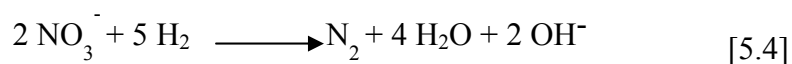
Figura 5.1. Mecanismo de la reducción de nitratos [299].

Según este mecanismo, el NO_3^- es primero convertido en NO_2^- mientras que en una segunda etapa ocurren dos reacciones de forma paralela, una conduce a formación de N_2 mientras que la otra

lleva consigo la formación de NH_4^+ . Las siguientes ecuaciones representan las transformaciones estequiométricas.



Las ecuaciones anteriores se pueden resumir en las siguientes, que representan las reacciones generales de la reducción catalítica de NO_3^- utilizando H_2 como agente reductor.



Prusse y Vorlop [300] propusieron un mecanismo de reducción de NO_3^- esquematizado en la **Figura 5.2**. El NO_2^- se puede adsorber en los sitios activos de Pd donde es convertido a N_2 (**Figura 5.2 (a)**), mientras que la reducción de NO_3^- tiene lugar en los sitios bimetalicos (Pd-Me) y se transforma en el producto intermedio NO_2^- (**Figura 5.2 (b)**), desorbiéndose a continuación de estos sitios bimetalicos y readsorbiéndose en los sitios monometalicos donde pueden ser reducidos.

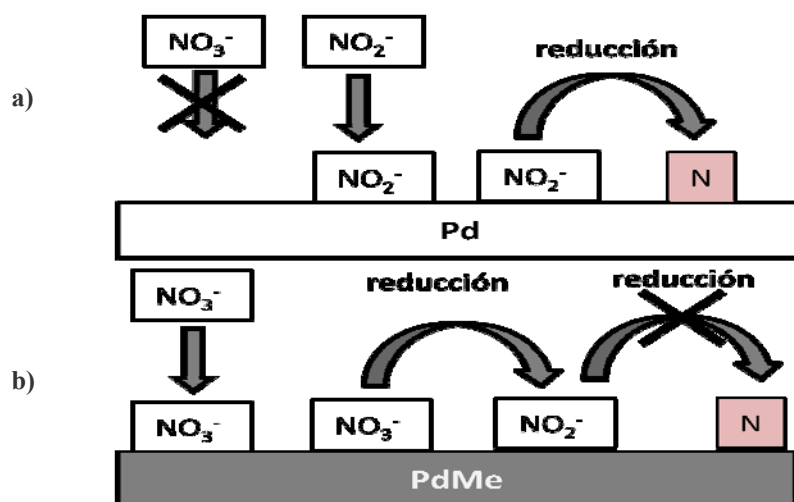


Figura 5.2. Esquema de la reducción de NO_3^- [305].

Epron et al. [301] propusieron un esquema de reducción de NO_3^- mostrando que la reacción tiene lugar mediante una reacción redox entre el Cu^0 y el NO_3^- lo que conduce a la formación del intermedio NO_2^- o directamente a la formación de N_2 o NH_4^+ con la consecuente oxidación del cobre. Por lo tanto el papel del metal noble sería la correspondiente a la activación del hidrogeno conduciendo a la reducción del cobre (**Figura 5.3 (a)**).

Sin embargo, investigaciones más recientes indican que la reacción transcurre en dos etapas, la primera correspondiente a la propuesta por Epron et al. [301] pero Barrabés et al. [302] propusieron un paso adicional en el cual está implicado una reacción redox entre los iones NO_2^- y el metal noble (**Figura 5.3 (b)**) lo que conduce a la oxidación del metal noble. Posteriormente el metal es regenerado por el hidrógeno.

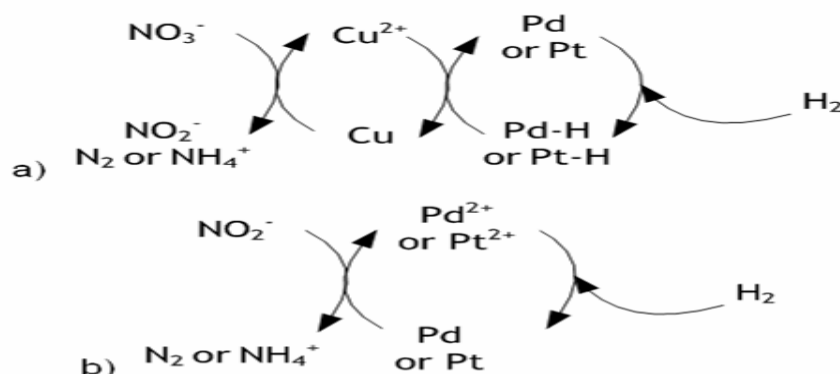


Figura 5.3. Mecanismo propuesto por Epron et al. [301] (a) y por Barrabés et al. [302] (b) para la reducción de NO_3^- y NO_2^- .

5.3. Tipos de catalizadores

Se han descrito diversos tipos de catalizadores activos para esta reacción, ofreciendo diferentes resultados en función del metal utilizado, del soporte y de las condiciones de reacción. Así, la reducción catalítica requiere catalizadores más activos y selectivos que permitan una eficiente eliminación de NO_3^- y NO_2^- , así como evitar la formación de iones NH_4^+ (producto no deseado). Por ello, y como se ha indicado anteriormente, los catalizadores bimetálicos son necesarios para reducir NO_3^- , mientras que con los catalizadores monometálicos, la reducción de NO_3^- a NO_2^- no es efectiva.

Algunos trabajos recogen ensayos de catalizadores monometálicos basados en metales nobles tales como Pd, Pt, Rh o Ir soportado sobre diferentes soportes y en todos ellos se alcanza una baja actividad catalítica en la reducción de NO_3^- [301, 303]. Desde que se evidenció la necesidad de utilizar catalizadores bimetálicos, se han ensayado diferentes mezclas entre un metal precioso o noble y otro metal. Como metales preciosos o nobles se ha estudiado fundamentalmente Pt, Pd, Rh, Ru e Ir, combinados con metales tales como Ag, Ni, In, Cu y Sn [301, 302, 304-311].

En los siguientes apartados se abordan los estudios más relevantes sobre la reducción catalítica de NO_3^- de aguas desde distintas perspectivas.

5.3.1. Sistemas catalíticos “Pd-metal” empleados

Entre todas las combinaciones entre un metal noble y otro metal anteriormente citados, las mezclas de Pd con Cu, Sn e In [302, 304, 308] han sido las más estudiadas y las que mejores resultados presentaban.

Franch et al. [312] estudiaron el comportamiento de catalizadores de Pd-Cu y Pd-Sn con el mismo contenido de fase activa soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en continuo. Los resultados mostraron que la actividad de ambos es similar, siendo la conversión de NO_3^- del 90% después de 8 horas de la reacción. Sin embargo los resultados sobre selectividad difirieron, así la selectividad a NH_4^+ del catalizador de Pd-Sn fue inferior a la obtenida con el catalizador de Pd-Cu. Sin embargo, estas mismas fases activas soportadas sobre ZrO_2 [313] con un porcentaje inferior en masa para el Cu y el Sn no mostraron un comportamiento similar en cuanto a la actividad. Para alcanzar la conversión total se necesitaron entre 20-30 minutos para el catalizador de Pd-Cu y 500 minutos para el catalizador de Pd-Sn. Además, la selectividad a amonio fue más alta para éste último catalizador. Este último comportamiento también fue descrito por Chollier-Brym et al. [314] con catalizadores también soportados sobre ZrO_2 .

La influencia del tipo de metal sobre la actividad del catalizador también fue estudiada por Prüsse et al. [304]. Estos autores utilizaron In además de Cu y Sn en la reducción de NO_3^- empleando catalizadores de Pd basados en Al_2O_3 . El estudio mostró que cuando se utiliza el catalizador con Pd-Cu se liberan grandes cantidades de N_2O durante la reacción, mientras que con el catalizador Pd-Sn, el producto intermedio N_2O se forma en menores cantidades dando como resultado una mayor selectividad a N_2 . Según estos autores, los catalizadores basados en Pd-Sn fueron no solo más activos que los catalizadores Pd-Cu sino más selectivos hacia los iones de amonio (0,07 mmol/L) con 2,6 mmol de $\text{N}_2/\text{h.g}_{\text{cat}}$ y presentaron una mayor estabilidad. Lo mismo que Barbosa et al. [311] quien compararon el comportamiento de catalizadores 5%Pd-2%Sn y 5%Pd-2%In soportados sobre los polímeros Styrene-divinylbenzene (Sty-DVD). Mostraron que con el In se pude convertir totalmente los NO_3^- , sin embargo la selectividad hacia la formación de N_2 es mejor con el Sn, es de 55% para Sn y 52% para In.

5.3.1.1. Influencia del contenido de metal

El sistema más empleado para la reducción de NO_3^- y NO_2^- es el basado en catalizadores de Pd-Cu. Por ello, con el objeto de mejorar la actividad y la selectividad, el sistema Pd-Cu ha sido extensamente estudiado. Así, se ha variado tanto la relación atómica entre los metales y las condiciones de preparación como los soportes empleados. Por ejemplo, utilizando el catalizador Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pintar et al. [315] lograron convertir el NO_3^- a N_2 con una selectividad mayor al 90%. Si bien este nivel logrado aunque es bastante bueno, no resulta completamente satisfactorio debido a la alta producción de NO_2^- y NH_4^+ generados.

En la bibliografía, se han estudiado el efecto de la concentración de los metales sobre la actividad y la selectividad en la reducción de NO_3^- . Franch et al. [316] estudiaron la influencia de la relación másica entre los metales que componen la fase activa sobre la conversión de NO_3^- , y sobre la selectividad a los productos de reacción empleando catalizadores cuyo soporte era Al_2O_3 . Así, manteniendo constante la cantidad de Pd y variando el porcentaje de Cu entre 0,5 y 5 % (m/m), que corresponde a relaciones atómicas de Pd:Cu de 5; 1,7; 0,8 y 0,5, se observó que la actividad de los catalizadores siempre era mayor para las relaciones más altas de Pd. En relación a la selectividad, se puede indicar que para dichas relaciones más altas de paladio, la selectividad hacia NH_4^+ era más alta y más baja para la formación de NO_2^- . El mismo comportamiento sobre la influencia del contenido de Pd fue observado por Soires et al. [308]. Los autores mostraron que los catalizadores Pd-Cu/CA son activos para la reducción de NO_3^- , siendo altamente dependiente del contenido de los metales. Encontraron que después de 300 minutos de reacción que la conversión de NO_3^- presentaba el siguiente orden: Pd - Cu (2-1%) > (1-0,6% m.) > (1-2% m.) > (1-1% m.) > (1-0,3% m.) > (1-5% m.) > (1-0,1% m.). Así que la conversión de NO_3^- aumenta con el aumento en el contenido de Pd (del 1 a 2%). Sin embargo, los resultados de este trabajo también mostraron que para conseguir valores altos de selectividad a N_2 es necesario trabajar con catalizadores con una mayor proporción de Cu. Así, se alcanzó una conversión a NO_3^- de 67% en 300 minutos con el catalizador Pd-Cu (2-1 % m.). Calvo et al. [199] evaluaron la influencia del metal en los catalizadores Pd:Cu soportados sobre carbón activado para la eliminación de NO_3^- en aguas. El catalizador con una relación másica 2:1 alcanzó mejores resultados en cuanto a conversión y se observó una selectividad más alta a N_2 . Mientras que otros autores [317] obtuvieron los mejores resultados con la relación másica Pd-Cu (0.5-0,5 %m.) utilizando el

soporte maghemita. En otro estudio, Hörold et al. [318] prepararon diferentes catalizadores manteniendo constante la cantidad de Pd en un 5% (m/m) y variaron el porcentaje de Cu, Los resultados indicaron que la relación atómica Pd/Cu = 4 era la que provocaba el catalizador más activo y más selectivo hacia N_2 (85%), unido a la más baja formación en NH_4^+ . En otros estudios se recoge que la conversión de NO_3^- primero aumenta con el contenido de Cu desde 0,2 a 0,8% y después disminuye debido a que la presencia de grandes cantidades de Cu en el catalizador obstaculiza el acceso del H_2 hacia los cristales de Pd [319].

Para profundizar en este aspecto, se realizaron algunos estudios destacando el que realizaron Yoshinaga et al. [320] en el cual indicaron que no todos los centros de Pd tienen la misma capacidad reductora. Los centros de Pd situados en los bordes y las esquinas de los microcristales de paladio poseen una alta capacidad para la hidrogenación, lo que favorece una intensa hidrogenación del NO_2^- , llevando a la formación de NH_4^+ . Por otra parte, el N_2 se forma principalmente en los centros de paladio situados en las terrazas de los microcristales de Pd, debido a que tienen una capacidad de hidrogenación más suave. Así que la presencia de Cu favorece la selectividad a N_2 del catalizador (si al añadir Cu a un microcristal de Pd, éste tiende a situarse en los bordes y las esquinas), y si el Cu se deposita en las terrazas de los microcristales de Pd, la selectividad a N_2 disminuye **Figura 5.4**).

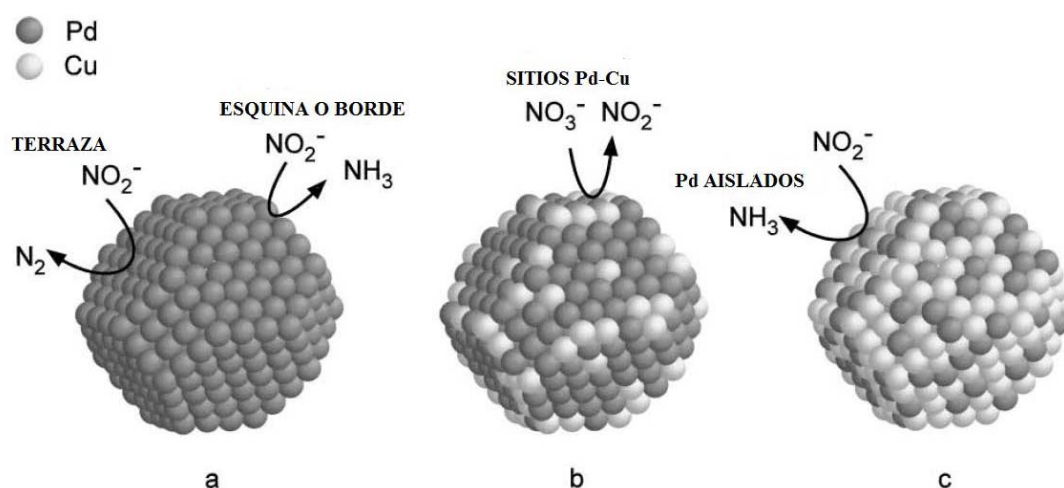


Figura 5.4. Mecanismo propuesto para la eliminación de NO_3^- en las partículas de Pd y Pd-Cu (a) 5% Pd (b) 5% Pd-0.6%Cu (c) 5% Pd-3% Cu (todas las concentraciones expresadas en m/m) [320].

5.3.1.2. Soportes catalíticos

Para un desarrollo óptimo de la hidrodensnitrificación es también crucial la elección del soporte, ya que sus propiedades físicoquímicas (densidad, tamaño de partícula, porosidad, punto isoeléctrico, superficie específica, acidez, etc.) y su propia naturaleza (composición química) influyen notablemente en el proceso.

El efecto del soporte en la reacción de hidrogenación catalítica de NO_3^- se ha estudiado en numerosos trabajos. Los soportes estudiados han sido muy diversos: distintos tipos de óxidos, materiales laminares como las hidrotalcitas (HT), zeolitas y materiales carbonosos. Así se utilizó, Al_2O_3 [300, 307, 321], Nb_2O_5 [322], SnO_2 y ZrO_2 [323], TiO_2 [324-325] y SiO_2 [326], hidrotalcitas [305], fibra de vidrio [327], CA [319-320, 328-329]. Tras los resultados mostrados en estos trabajos se constata que la naturaleza del soporte afecta significativamente a la actividad, estabilidad y a la selectividad catalítica en esta reacción.

Existen numerosas referencias bibliográficas que comparan la influencia de diferentes soportes sobre la reacción de reducción de NO_3^- . Así, por ejemplo, Theologides et al. [330] en sus estudios recogieron el comportamiento catalítico de catalizadores Pd-Cu (1-0,5% m.) soportado sobre mezclas de diferentes óxidos con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estos óxidos fueron los siguientes: CeO_2 , MgO , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , Y_2O_3 , Fe_2O_3 y TiO_2 . Los mejores resultados en cuanto a actividad catalítica fue para los catalizadores que presentaban Y_2O_3 , TiO_2 y CeO_2 como soporte. Con respecto a la formación de NH_4^+ el orden obtenido fue el que se muestra a continuación: $\text{CeO}_2 \leq \text{MgO} < \text{TiO}_2 < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Mn}_2\text{O}_3 < \text{Y}_2\text{O}_3 < \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{MoO}_2$, asociando estos resultados a la composición química del soporte.

Otro soporte empleado para la reducción catalítica de NO_3^- fueron las hidrotalcitas (HT), con estos materiales se logró una excelente estabilidad comparada con los soportes Al_2O_3 , TiO_2 y la zeolita HZSM [331]. Los catalizadores basados en zeolitas mostraron valores más altos tanto en conversión a NO_3^- como en selectividad a N_2 (96,3%), asociando estos resultados al mayor superficie específica de ese material. En la misma línea, Palomares et al. [332] estudiaron la reacción de hidrodensnitrificación empleando como soporte varios tipos de zeolitas BETA ($\text{Si}/\text{Al} = 12,5$), ITQ2 ($\text{Si}/\text{Al} = 12$) y ZSM5 ($\text{Si}/\text{Al} = 15$), HT y Al_2O_3 , pero con el mismo contenido de Cu y Pd (1,5% - 5% m/m). Dependiendo de qué tipo de zeolita se utilice, se alcanzaron diferentes resultados. Así, aunque la zeolita BETA es más activa que la ZSM5, ninguna de las dos fue capaz

de eliminar totalmente el NO_3^- del medio. La zeolita ITQ2 que presenta una estructura laminar, fue capaz de reducir completamente el NO_3^- al cabo de 200 minutos de reacción. Sin embargo, la velocidad de reducción fue más lenta que la alcanzada cuando se usó como soporte HT y Al_2O_3 . En este estudio también se evaluaron la concentración de NO_2^- y NH_4^+ obtenidos. Los catalizadores soportados sobre zeolitas son los que produjeron las mayores concentraciones finales de NO_2^- . Los catalizadores basados en Al_2O_3 se caracterizaron por presentar un efluente de reacción con concentraciones elevadas de NH_4^+ y de NO_2^- . En cambio, la HT presentó los mejores resultados en comparación con la Al_2O_3 y las zeolitas consiguiendo la reducción completa de los NO_2^- y con una menor producción de NH_4^+ .

Los materiales carbonosos son los soportes que ofrecen resultados de interés, ya que además de presentar una alta actividad catalítica, permiten obtener selectividades altas a N_2 y muy bajas a NO_2^- comparadas con otros soportes tales como los óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 y ZrO_2) [320]. Sakamoto et al. [333] también observaron que la actividad y la selectividad a N_2 de los catalizadores bimetálicos Pd-Cu soportados sobre CA fueron superiores a las observadas en el caso de emplear soportes óxidos tales como TiO_2 , Al_2O_3 y ZrO_2 . Soares et al. [334] mostraron también que el CA es el mejor soporte para la reducción de NO_3^- . Estos autores estudiaron el efecto del uso de diferentes soportes sobre la actividad y la selectividad en la reducción de NO_3^- empleando el catalizador Pd-Cu (1%-1% m/m) soportado sobre CA, nanotubos de carbono de multipared (CNT), CeO_2 , MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , Ce-O, CA-Ce, CA-Mn, CNT- TiO_2 y K-OMS-2). En este estudio, cuando se utiliza el soporte CNT- TiO_2 , la selectividad hacia la formación de N_2 (66%) aumenta significativamente en comparación con el catalizador soportado sobre TiO_2 (17%), o incluso sobre CNT (52%). Los autores mostraron que el soporte MnO_2 no es adecuado para la reacción.

En la misma línea, Matatov-Meytal et al. [335] emplearon catalizadores de Pd-Cu soportados sobre tela de carbón activado (TCA) en la reducción de NO_3^- . En este estudio se obtuvo una alta selectividad a N_2 (99%). Este comportamiento de los catalizadores Pd-Cu/TCA se relacionó con las propiedades del soporte (superficie y tamaño de poros). Otros autores [329] también corroboraron que con el catalizador de Pd-Cu soportado sobre CA se obtuvieron resultados muy satisfactorios en la reducción de NO_3^- , logrando una conversión del 82,5% y una alta selectividad a N_2 (44,8%).

5.3.2. Variables de la reacción

Además de ser importante el tipo de catalizador escogido para desarrollar la hidrodesnitrificación, es importante estudiar variables de operación tales como el pH, la concentración y el tipo del agente reductor (mayoritariamente hidrógeno), el tiempo espacial y el tipo de reactor que han sido consideradas significativas para el desarrollo de esta reacción.

(a) pH de la reacción

Según el mecanismo de reacción propuesto en el apartado 5.2 (Ec 5.4 y 5.5), la reducción de iones NO_3^- produce iones OH^- que causan un aumento del pH. Así Sakamoto et al. [333] describieron que un aumento del pH de la disolución llevaba a que los NO_3^- se convirtieran totalmente a NO_2^- , pero impide que la reacción continúe. Según estos autores (**Figura 5.5**) al aumentar el pH, los iones hidroxilo se adsorben en los centros catalíticos, mientras que los iones NO_2^- se liberan en la disolución sin re-adsorberse, de forma que no continúa la reacción consecutiva de reducción de NO_2^- a N_2 . Resultados similares fueron descritos y confirmados también por otros autores [300, 304, 336].

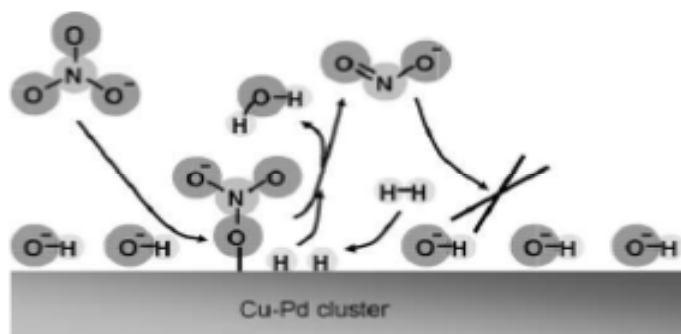


Figura 5.5. Mecanismo de reacción propuesto en la superficie del catalizador sobre las partículas de Pd-Cu a pH 10,5.

El efecto del pH sobre la actividad y la selectividad también fue estudiado por Hörold et al. [318], encontrando que la actividad del catalizador Pd-Cu/ γ - Al_2O_3 aumentaba con el pH (de 5 a 6).

Para evitar el aumento de iones hidroxilo en el medio de reacción, se han propuesto varios métodos que sean capaces de controlar el pH como la adición continua de HCl, CO_2 , o acetato al

medio de reacción. También ha descrito la utilización del ácido fórmico en lugar de H_2 como agente reductor [300, 304].

Calvo et al. [329] estudiaron el efecto del pH sobre la reacción de hidrogenación de NO_3^- utilizando un catalizador de Pd-Cu/CA (0,25-0,25 % m/m). En este estudio se recogió que en el transcurso de la reacción el pH aumentaba de 6 a 10,5. Para controlar el pH se emplearon tampones en el intervalo 5-10. Los resultados en cuanto actividad catalítica fueron diferentes dependiendo del valor de pH, alcanzando la máxima conversión de NO_3^- para valores de pH entre 6 y 7. Por encima de 7, se observó una disminución moderada de la conversión. A valores de pH inferiores a 5, la disminución en la conversión era más pronunciada. La selectividad hacia NO_2^- no mostró ningún cambio importante, mientras que la formación de NH_4^+ y por tanto de N_2 se vio afectada significativamente por esta variable. La selectividad a N_2 alcanzó un máximo a pH 5 y un mínimo a pH 8. Otros trabajos [322] mostraron que la selectividad a NH_4^+ disminuye al añadir CO_2 al medio de la reacción, sin modificar la conversión obtenida con el catalizador.

(a) Agentes reductores

El tipo y el caudal del agente reductor tienen un gran efecto en la reducción catalítica de NO_3^- . Así, Prüse et al. [300, 304] compararon el uso de H_2 y $HCOOH$ como agente reductor. Los catalizadores ensayados por los autores poseen, en general, una actividad mayor y una formación de NH_4^+ ligeramente inferior cuando se utilizó $HCOOH$ en lugar de H_2 como agente reductor. El uso de $HCOOH$ se basa en que en el transcurso de la reacción éste se descompone en H_2 y CO_2 , el cual puede tamponar el medio de reacción, inhibiendo el problema del aumento del pH y aumentando la actividad del catalizador. El efecto del caudal de H_2 en la reducción de NO_3^- en agua con catalizadores Pd-Cu/ Al_2O_3 fue estudiado por Hörold et al. [318].

Otro parámetro que afecta la actividad catalítica es la presencia de otro gas como aire al medio de la reacción. En este sentido, Constantinou et al. [336] estudiaron el efecto de añadir aire al flujo de H_2 utilizado como reductor, observando que a medida que aumentaba la cantidad de O_2 añadido, se mantenía la actividad del catalizador y que la formación de NH_4^+ disminuía considerablemente. Sugerían que este efecto se debe a que la superficie cubierta por H_2 disminuye con la presencia de O_2 , que se adsorbe sobre los mismos centros, por lo que existen menos átomos de H disponibles para formar NH_4^+ , favoreciendo de esta manera la formación de N_2 . Resultados

similares fueron obtenidos por Theologides et al. [330], empleando catalizadores de Pd-Cu soportados en TiO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La presencia de O_2 en la corriente de alimentación del gas tendría la capacidad de regular el cubrimiento de la superficie de los metales Pd y Cu con átomos de H_2 o modificar el estado de oxidación de la fase metálica.

(c) *Tiempo espacial*

El efecto del tiempo espacial fue estudiado por Calvo et al. [329] en la reducción de NO_3^- empleando catalizadores Pd-Cu (0,25–0,25 % m/m) soportados sobre CA. La selectividad a NH_4^+ varió ligeramente con el tiempo espacial manteniendo valores relativamente altos de 40-50% en todo el intervalo estudiado (25,8-103,3 $\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}/\text{mol}$). Sin embargo, la selectividad a NO_2^- disminuyó a medida que aumentaba el tiempo espacial. Estas diferencias en la distribución de NH_4^+ y NO_2^- trajeron consigo que la selectividad a N_2 aumentó para los valores más altos de tiempo espacial estudiados. La conversión aumentó de manera pronunciada en el intervalo comprendido entre 25,8 y 52 $\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}/\text{mol}$, sin embargo valores más altos de tiempo espacial no ofrecieron mejores resultados en la conversión de NO_3^- .

(d) *Tipo de reactor*

En cuanto a la influencia del reactor en la reacción de eliminación de nitratos de aguas, la mayoría de los estudios utilizan reactores en discontinuo [300-301, 311, 314, 322, 325, 336, 338]. En general, el uso de reactores de flujo continuo parece que contribuye a que se produzca una menor cantidad de NH_4^+ . Así, se ha comparado el uso de dos tipos de reactores en la desnitrificación catalítica usando el catalizador Sn-Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [316]. En las mismas condiciones de reacción, el reactor de flujo de pistón presenta una conversión de NO_3^- inferior, obteniendo un valor del 55% frente al 80% obtenido con el reactor continuo de tanque agitado. Estos resultados deben ser debidos a las diferentes dimensiones del reactor, aunque el tiempo de contacto es el mismo.

5.4. Reducción catalítica de los nitratos: revisión bibliográfica

A modo de resumen, en la **Tabla 5.1** se reagrupan los resultados descritos en la bibliografía para la eliminación de nitratos en agua.

REDUCCION CATALITICA DE NITRATOS EN AGUA

Tabla 5.1. Efecto de las condiciones de reacción en la reducción catalítica de NO_3^- .

Ref	Catalizador	$m(g_{\text{cat}})$	$[\text{NO}_3^-]$	Caudal de gas		Control	Sistema	Conversión (%)	Selectividad (%)		
		o ($g_{\text{cat}} \cdot h / \text{mmol}$)	(mg/L)	H_2	CO_2	pH			N_2	NO_2^-	NH_4^+
[314]	5%Pd-1,5%Cu/ZrO ₂	0,7	100	?	-	6	Batch		54		
	5%Pd-1,5%Sn/ZrO ₂								12		
[329]	0,25%Pd-0,25%Cu/CA	52	100	50		Buffer	Continuo	77,3	27,2	22,2	50,5
	0,50%Pd-0,50%Cu/CA							73,2	41,9	28,8	29,3
	0,50%Pd-0,25%Cu/CA							82,5	44,8	16,5	38,7
[320]	5%Pd-3%Cu/	S_{BET} (m^2/g)=									
	CA										
	SiO ₂										
	Al ₂ O ₃										
	ZrO ₂										
[339]	3,6%Pd-2%Cu/CA	54-102 h ⁻¹	100	1,33			Continuo		65	0	12
	3,6%Pd-2%Cu/TiO ₂								1	0	24
[326]	4,7%Pd-1,5%Sn/ Al ₂ O ₃	0,064	100	250			Semi-batch	75	92,8		
	4,7%Pd-1,5%Sn/ SiO ₂							75	93,2		

REDUCCION CATALITICA DE NITRATOS EN AGUA

Tabla 5 .1. Continuación..

Ref	Catalizador	m(g _{cat}) o (g _{cat} .h/mmol)	[NO ₃ ⁻] (mg/L)	Caudal de gas (cm ³ /min)		Control pH	Sistema	Conversión (%)		Selectividad (%)		
				H ₂	CO ₂					N ₂	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺
[334]	1%Pd-1%Cu/ CeO ₂							37		81	3	16
	Ce-O							28		82	0	18
	MnO ₂							5		53	31	16
	K-OMS-2							0		-	-	-
	TiO ₂							1		17	0	83
	Al ₂ O ₃							21		72	11	17
	SiO ₂	0,5	100	100		Buffer	Semi-batch	24		74	55	21
	CA					5,5		66		63	0	37
	NCT							15		52	2	46
	CA-Ce							33		54	7	39
	CA-Mn							59		60	0	40
	NCT-TiO ₂							1		66	0	34
[322]	2%Pd-0.5%Cu/Nb ₂ O ₅			50	50			100		89		
						no controlado	Semi-batch	47		30		
	2%PdNb ₂ O ₅ ⁺	0,8	100	50	50					79		
	0.5%Cu/ Nb ₂ O ₅											
	2%Pd-0.5%Cu/γ-Al ₂ O ₃			50	50					87		

REDUCCION CATALITICA DE NITRATOS EN AGUA

Tabla 5 .1. Continuación...

Ref	Catalizador	m(g _{cat}) o (g _{cat} ·h/mmol)	[NO ₃ ⁻] (mg/L)	Caudal de gas (cm ³ /min)		Control pH	Sistema	Conversión (%)		Selectividad (%)		
				H ₂	CO ₂					N ₂	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺
[340]	2%Pd-0,28Cu/TCA							52,2		91,4	3,3	5,3
	2%Pd-0,59Cu/ TCA							91,6		91,2	5,4	5,4
	2%Pd-1,20Cu/ TCA	9,5	112	?		6	Continuo	77,8		82,8	6,6	10,6
	2%Pd-1,80Cu/TCA							60,4		74,7	10,4	14,9
[341]	1%Pd/CA							0		-	-	-
	1%Cu/CA							0		-	-	-
	2%Pd-1%Cu/CA							67		55	1	44
	1%Pd-5%Cu/CA							40		70	15	15
	1%Pd-2%Cu/CA	0,5	100	100		Buffer	Semi-batch	56		62	8	29
	1%Pd-1%Cu/CA					5,5		52		56	9	34
	1%Pd-0,6%Cu/CA							63		52	5	44
	1%Pd-0,3%Cu/CA							44		22	4	74
	1%Pd-0,1%Cu/CA							9%		4	0	96
[319]	2%Pd-0,2%Cu/CA							69,8		66,8	0,8	32,4
	2%Pd-0,4%Cu/CA							74,4		51,3	0,4	48,3
	2%Pd-1,0%Cu/CA							87,8		47,5	0,5	52,0
	2%Pd-1,4%Cu/CA	1	100	333	333		Batch	82,6		35,8	0,9	63,3
	1%Pd-0,2%Cu/CA							43,2		31,7	1,2	67,1
	2%Pd-0,4%Cu/CA							74,4		51,3	0,4	48,3
	5%Pd-1,0%Cu/CA							58,7		33,9	0,4	65,7

REDUCCION CATALITICA DE NITRATOS EN AGUA

Tabla 5 .1. Continuación..

Ref	Catalizador	m(g _{cat}) o (g _{cat} •h/mmol)	[NO ₃ ⁻] (mg/L)	Caudal de gas (cm ³ /min)		Control pH	Sistema	Conversión (%)	Selectividad (%)		
				H ₂	CO ₂				N ₂	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺
[304]	5%Pd-1,00%In/Al ₂ O ₃	6,3	100	50	?	5 (0,2M HCl) HCOOH=5mg/L	Continuo	54	50		
[337]	0,92%Pd-0,32%Cu/ Al ₂ O ₃	4	100	100%	-			>90	60,0	7,6	32,4
							Semi-batch	>90	90,5	3,5	6,0
			360	H ₂ /O ₂ 10:7				>90	93,5	3,1	3,4
[311]	5%Pd-2%Sn/Sty-DVB								87	13	
	5%Pd-2%In/Sty-DVB	0,064	100	250	-		Semi-batch	75	81	6	
	5%Pd-2%Sn/Al ₂ O ₃								55		
	5%Pd-2%In/Al ₂ O ₃								52		

CA : Carbón activado

TCA : Tela de carbón activado

NCT : Nanotubos de carbón

Sty-DVB : (estireno-divinilbenceno)

K-OMS-2 : Criptomelano

BIBLIOGRAFÍA

1. **I.A. Shiklomanov, J.C. Rodda.** World Water Resources at the Beginning of the Twenty-first Century. Cambridge. University Press. 2003.
2. **Calderón, J.M. Zeledón.** El Canon Ambiental Ajustado por aprovechamiento de agua. XII Congreso agronomico nacional, Decreto No.32868-MINAE. 2006.
3. **UNESCO.** www.unesco.org (3/9/2009). 2009.
4. **Tercer Informe de Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo.** El agua en un mundo en cambio. 2009.
5. **Izquierdo, A. Gallardo.** Máster en Medio Ambiente y Empresa. Módulo 6: Agua, Depuración. Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción, Universitat Jaume I. 2008.
6. **Marino, Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y.** Evaluación Ambiental Estratégica de la Estrategia Nacional para la Modernización Sostenible de los Regadíos. Secretaría de Estado de Medio Rural y Agua. Dirección General del Agua. 2010.
7. **C. Sreenivasulu, Y. Aparna.** Bioremediation of methylparathion by free and immobilized cells of *Bacillus* sp. isolated from soil. s.l. : Bull Environ Contam Toxicol. 2001, Vol. 67, págs. 98-105.
8. **M. Liess, P. Von Der Ohe.** Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. s.l. : Environmental Toxicology and Chemistry. 2005, Vol. 24, págs. 954-965.
9. **Agency, Environmental.** Pesticides report. Available on: <http://www.environment-agency.gov.uk/research/library/data/34397.aspx>. 2009.
10. **C. Skark, N. Zullei-Seibert, U. Willme, U. Gatzemann, C. Schlett.** Contribution of non-agricultural pesticides to pesticide load in surface water. Pest Manag Sci. 2004, Vol. 60, págs. 525-530.
11. **S. Malato, J. Blanco, C.A. Estrada, E.R. Bandala.** Degradacion de plaguicidas In: Eliminacion de contaminantes por fotocatalisis heterogenea. [ed.] M.A. Blesa. Digital Grafic, La Plata. 2001, págs. 269-281.
12. **M. De Lorenzo, G. Scott, P. Ross.** Toxicity of pesticides to aquatic microorganisms. A review. s.l. : Environmental Toxicology and Chemistry. 2001, Vol. 20, págs. 84-98.

13. **M. Barron, R. Heintz, M. Krahn.** Contaminant exposure and effects in pinnipeds: implications for Steller sea lion declines in Alaska. s.l. : Sci Total Environ. 2003, Vol. 311, págs. 111-133.
14. **S. Otto, L. Altissimo, G. Zanin.** Terbutylazine contamination of the aquifer north of Vicenza (North-East Italy). s.l. : Environmental Science and Pollution Research. 2007, Vol. 14, págs. 109-113.
15. **D.A. Jett.** Neurotoxic pesticides and neurologic effects. s.l. : Neurol Clin. 2011, Vol. 39, págs. 667-677.
16. **D. Pimentel.** Green revolution agriculture and chemical hazards. s.l. : Sci Total Environ. 1996, Vol. 188, págs. 96-98.
17. **C.D.S. Tomlin.** The pesticide manual, a world compendium. British Crop Protection Council. Croydon. 11 th Edition, 1998.
18. **M.A. Fontecha-Camara, M.A. Fontecha-Camara, M.V. Lopez-Ramon, L.M. Pastrana-Martinez.** Kinetics of diuron and amitrole adsorption from aqueous solution on. J. Hazard. Mater. M.A. Fontecha-Camara, M.A. Fontecha-Camara, M.V. Lopez-Ramon, L.M. Pastrana-Martinez, 472-477, págs. s.l. : J. Hazard. Mater. 156.
19. **M.C. Gennaro, C. Abrigo, D. Giacosa, L. Rigotti, A. Liberatori.** Separation of phenyl urea pesticides by ion-interaction reversed phase high performance liquid chromatography: diuron determination in lagoon water. s.l. : J. Chromat. A. 1995, Vol. 718, págs. 81-88.
20. **Quality, Guidelines for drinking-water.** W.H.O. (World Health Organization). 3rd ed, 2008, Vol. 1.
21. **R. L. Fernández.** Enseñanzas de la Tierra. 2007, Vol. 15, pág. 257.
22. **NATO ASI SERIES.** Nitrate contamination. [ed.] Istvan Kuzelka, Robert D Bogárdi. Exposure, consequence and control. 1990, Vol. 30.
23. **C.H. Preul.** Nitrates in Water Resources in the USA. s.l. : Water Resources Association. 1991

24. **C. Hunter, J. Perkins, J. Tranter, P. Harwick.** Fecal bacteria in the waters and upland area in Derbyshire, England: The influence of agricultural land use. s.l. : J. Environ. Qual. 2000, Vol. 29, págs. 1253-1261.
25. **A. Antón, J. Lizaso.** Nitritos, nitratos y nitrosaminas. Fundación Ibérica para la Seguridad Alimentaria. 2001.
26. **Agroalimentaria, Elika: Fundación Vasca para la Seguridad.** Nitratos y nitritos en hortalizas de hoja verde. 2006.
27. **M.A. Keane.** Advances in greener separation processes-case study: recovery of chlorinated aromatic compounds. s.l. : Green Chemistry. 2003, Vol. 5, págs. 309-317.
28. **98/83/EC, Drinking Water Directive.**
29. **RD.** Real Decreto 1744/2003. 2003.
30. **98/83/EC.** Drinking Water Directive.
31. **(USEPA), US Environmental Protection Agency.** 2008.
32. **Z. Liu, X. Yan, M. Drikas, D. Zhou, D. Wang, M. Yang, J. Qu.** Removal of bentazone from micro-polluted water using MIEX resin: Kinetics, equilibrium, and mechanism. Journal of Environmental Sciences . 2011, Vol. 23, págs. 381–387.
33. **A. Karabelas, K. Plakas.** Membrane Treatment of Potable Water for Pesticides Removal Removal, Herbicides, Theory and Applications. [ed.] Marcelo Larramendy. http://www.intechopen.com/books/herbicides_theory_and_applications/membrane_treatment_of_potable_water_for_pesticides_removal. 2011.
34. **Y. Matsui, D.R. Knappe, K. Iwaki, H. Ohira.** Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 2. Effects of pesticide and natural organic matter characteristics on pesticide breakthrough curves. s.l. : Environ Sci Technol. 2002, Vol. 36, págs. 3432-8.
35. **M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, M.A. Alvarez-Merino, C. Moreno-Castilla.** Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber. s.l. : Langmuir. 2007, Vol. 30.

36. **M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, L.M. Pastrana-Martínez, C. Moreno-Castilla.** Kinetics of diuron and amitrole adsorption from aqueous solution on activated carbons. s.l. : J Hazard Mater. 2008, Vol. 156, págs. 472–477.
37. **P. Sumpono, A. Perotti, C. Belan, B. Forestier, B. Lavedrine, J. Bohatier.** Effect of Diuron on aquatic bacteria in laboratory-scale wastewater treatment ponds with special reference to *Aeromonas* species studied by colony hybridization. s.l. : Chemosphere. 2003, Vol. 50, págs. 445-455.
38. **I. Batisson, S. Pesce, P. Besse-Hoggan, M. Sancelme, J. Bohatier.** Isolation and characterization of diuron-degrading bacteria from lotic surface water. s.l. : Microbial Ecology. 2007, Vol. 54, págs. 761–770.
39. **P. Sharma, C. Raman Suri.** Biotransformation and biomonitoring of phenylurea herbicide diuron. s.l. : Bioresource Technology. 2011, Vol. 102, págs. 3119–3125.
40. **P. Widehem, S. Aït-Aïssa, C. Tixier, M. Sancelme, H. Veschambre, N. Truffaut.** Isolation, characterization and diuron transformation capacities of a bacterial strain *Arthrobacter* sp. N₂. s.l. : Chemosphere. 2002, Vol. 46, págs. 527-534.
41. **V. Travkin, B.P. Baskunov, E.L. Golovlev, M.G. Boersma, S. Boeren, J. Vervoort, W.J.H. van Berkel, I.M.C.M. Rietjens.** Reductive deamination as a new step in the anaerobic microbial degradation of halogenated anilines. s.l. : FEMS Microbiology Letters. 2002, Vol. 209, págs. 307-312.
42. **K.Y. Foo, B.H. Hameed.** Review: Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. s.l. : Journal of Hazardous Materials. 2010, Vol. 175, págs. 1-11.
43. **S. Salvestrini, P.D. Cerbo, S. Capasso.** Kinetics of the chemical degradation of diuron. s.l. : Chemosphere. 2002, Vol. 48, págs. 69-73.
44. **G. Centi, S. Perathoner, T. Torre, M.G. Verduna.** Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysis. s.l. : Catalysis Today. 2000, Vol. 55, págs. 61-69.
45. **M. Carrier.** Elimination des phytosanitaires par des procédés d'oxydation avancés. These. Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon. 2007.

46. **M. Carrier, M. Besson, C. Guillard, E. Gonze.** Removal of herbicide diuron and thermal degradation products under Catalytic Wet Air Oxidation conditions. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2009, Vol. 91, págs. 275-283.
47. **E.F. Gloyna, L. Li.** Supercritical water oxidation research and development uptake. Environmental Progress. 1995, Vol. 14, pág. 182.
48. **Y.I. Matatov-Meytal, M. Sheintuch.** Catalytic abatement of water pollutants. s.l. : Industrial & Engineering Chemistry Research. 1998, Vol. 37, págs. 309-326.
49. **J. Qin, Q. Zhang, K.T. Chuang.** Catalytic wet oxidation of p-chlorophenol over supported noble metal catalysts. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2001, Vol. 29, págs. 115-123.
50. **I. Okajima, H. Noguchi, T. Sako.** Decomposition and Detoxification of Chlorinated Organic Compounds Using Supercritical Water Oxidation. s.l. : Journal of the Japan Society of Waste Management Experts. 2006, Vol. 17, págs. 387-395.
51. **W.H. Glaze, J.W. Kang.** Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. s.l. : Industrial & Engineering Chemistry Research. 1989, Vol. 28, págs. 1573-1580.
52. **R. Munter.** Advanced oxidation processes - current status and prospects. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. s.l. : Chemistry. 2001, Vol. 50, págs. 59-80.
53. **S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter.** Photocatalysis with solar energy at a pilot plant scale: an overview. s.l. : Appl. Catal. B. 2002, Vol. 37, págs. 1-15.
54. **S. Malato, J. Blanco, J. Cáceres, A.R. Fernández-Alba, A. Agüera, A. Rodríguez.** Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy. catal. 2002, Vol. 76, págs. 209-220.
55. **F.J. Benitez, F.J. Real, J.L. Acero, C. Garcia, E.M. Llanos.** Kinetics of phenylurea herbicides oxidation by Fenton and photo-Fenton processes. s.l. : J. Chem. Technol Biotechnol. 2007, Vol. 82, págs. 65-73.

56. **K.V. Thomas, M. McHugh, M. Waldock.** Antifouling paint booster biocides in UK coastal waters: input, occurrence and environmental fate. s.l. : Sci. Total Environ. 2002, Vol. 293, págs. 117–127.
57. **M.J. Farre, S. Brosillon, X. Domenech, J. Peral.** Evaluation of the intermediates generated during the degradation of diuron and linuron herbicides by the photo-Fenton reaction. s.l. : J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2007, pág. 189.
58. **M. Maldonado, S. Malato, L.A. Perez-Estrada, W. Gernjak, I. Oller, X. Domenech, J. Peral.** Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor. Hazard. Mater. 2006, Vol. 138, págs. 363-369.
59. **M.J. Farre, M.I. Franch, S. Malato, J.A. Ayllón, J. Peral, X. Domenech.** Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation. s.l. : Chemosphere. 2005, Vol. 58, págs. 1127–1133.
60. **R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta.** Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. s.l. : Catalysis Today. 1999, Vol. 53, págs. 51-59.
61. **M.C. Edelahi, N. Oturan, M.A. Oturan, Y. Padellec, A. Bermond, K. El Kacemi.** Degradation of diuron by the electro-Fenton process. s.l. : Environ Chem Lett. 2003, Vol. 1, págs. 233-236.
62. **N. Oturan, S. Trajkovska, M.A. Oturan, M. Couderchet, J.J. Aaron.** Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process “electro-Fenton”. s.l. : Chemosphere. 2008, Vol. 73, págs. 1550-1556.
63. **M.A. Oturan, M.C. Edelahi, N. Oturaa, K. El kacemi, J.J. aron.** Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2010, Vol. 97, págs. 82–89.
64. **M. Carrier, M. Besson, C. Guillard, E. Gonze.** Removal of herbicide diuron and thermal degradation products under Catalytic Wet Air Oxidation conditions. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2009, Vol. 91, págs. 275-283.

65. **L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez.** Hydrodechlorination of alachlor in water using Pd, Ni and Cu catalysts supported on activated carbon. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2008, Vol. 78, págs. 259–266.
66. **L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez.** Hydrodechlorination of diuron in aqueous solution with Pd, Cu and Ni on activated carbon catalysts. s.l. : Chemical Engineering Journal . 2010, Vol. 163, págs. 212–218.
67. **S.S. Zinovyev, N.A. Shinkova, A. Perosa, P. Tundo.** Phase-transfer promotion of hydrodechlorination of chlorophenoxy-pesticides over Pd/C and Raney-Ni. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental . 2005, Vol. 55, págs. 49-56.
68. **L. Teevs, K-D. Vorlop, U. Prüsse.** Model study on the aqueous-phase hydrodechlorination of clopyralid on noble metal catalysts. s.l. : Catalysis Communications. 2011, Vol. 14, págs. 96–100.
69. **A. Kapoor, T. Viraraghavan.** Nitrate removal from drinking water - Review. s.l. : J. Environ. Eng.-Asce . 1997, Vol. 123, págs. 371-380.
70. **A. Pintar.** Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents. Catal. Today. 2003, Vol. 77, págs. 451-465.
71. **J.W. Peel, K.J Reddy, B.P Sullivan, J.M Bowen.** Electrocatalytic reduction of nitrate in water. s.l. : Water Research. 2003, Vol. 37, págs. 2512-2519.
72. **Y. Wang, J. Qu, R. Wu, P. Lei.** The electrocatalytic reduction of nitrate in water on Pd/Sn-modified activated carbon fiber electrode. s.l. : Water Research. 2006, Vol. 40, págs. 1224-1232.
73. **M.T. de Groot, M.T.M. Koper.** The influence of nitrate concentration and acidity on the electrocatalytic reduction of nitrate on platinum. s.l. : Journal of Electroanalytical Chemistry. 2004, Vol. 562, págs. 81-94.
74. **T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe, Y. Hasegawa.** Reductive decomposition of nitrate ion to nitrogen in water on a unique hollandite photocatalyst. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 1999, Vol. 23, págs. 283-289.
75. **W. Gao, N. Guan, J. Chen, X. Guan, R. Jin, H. Zeng, Z. Liu, F. Zhang.** Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental . 2003, Vol. 46, págs. 341–351.

76. **G. Centi, S. Perathoner.** Remediation of water contamination using catalytic technologies. s.l. : Appl. Catal. B-Environ. 2003, Vol. 41, págs. 15-29.
77. **Ullmanns encyclopedia of industrial**, chemistry. 1996.
78. **World Activated Carbon:** Industry Study with Forecasts to 2010 & 2015 (<http://www.freedoniagroup.com/brochure/20xx/2064smwe.pdf>). Freedonia Group. 2012.
79. **World Activated Carbon.** Industry Study with Forecasts. Freedonia Group, 2012.
80. **F. Stoeckli.** Microporous carbons and their characterization: The present state of the art. s.l. : Carbon. 1990, Vol. 28, págs. 1-6.
81. **I.U.P.A.C.** Manual of symbols and terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and surface chemistry. s.l. : Pure Appl Chem. 1972, Vol. 31, pág. 578.
82. **J.M. Martínez- Martínez.** Evaluación de superficies de carbones. En Adsorción Física de gases y vapores por carbones. Alicante: Universidad de Alicante Publicaciones. 1988, págs. 17-59.
83. **R. Leyva-Ramos.** Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida. En Sólidos porosos preparación, caracterización y aplicaciones. s.l. : Bogotá : Ediciones Uniandes. 2007, págs. 155-197.
84. **M. Sánchez-Polo, J. Dias. M. Alvim-Ferraz. M. Almeida. J. Rivera-Utrilla.** Influence of activated carbon surface acidity on adsorption of heavy metal ions and aromatics from aqueous solution. s.l. : Journal of Environmental Management. 2007, Vol. 85, págs. 833-839.
85. **K.S.W. Sing, D.H. Everett, R. A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska.** Reporting physisorption data fo rgas/solid systems, with special redeence to the determination of surface area and porosity. s.l. : Pure & Appl. Chem. 1985, Vol. 4, págs. 603-619.
86. **F. Rodríguez-Reinoso.** The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. s.l. : Carbon. 1998, Vol. 36, págs. 159-175.
87. **L. R. Radovic, I. F. Silva, J. I. Ume, J. A. Menéndez, C. A. León y León, A. W. Scaroni.** An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-

withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. s.l. : Carbon. 1997, Vol. 35, págs. 1139-1348.

88. **A. Contescu, M. Vass, C. Contescu, K. Putyera, J. A. Schwarz.** Acid buffering capacity of basic carbons revealed by their continuous pK distribution. s.l. : Carbon. 1998, Vol. 36, págs. 247-258.

89. **M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin.** On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. s.l. : Carbon. 1999, Vol. 37, págs. 1215-1221.

90. **J. Barkauskas, S. Tautkus, A. Kareiva.** Residual content of inorganic ions in activated carbons prepared from wood. s.l. : J. Anal. Appl. Pyrolysis . 2004, Vol. 71, págs. 201–212.

91. **J.N. Sahu, J.Acharya. B.C.Meikap.** Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology. s.l. : Bioresource Technology. 2010, Vol. 101, págs. 1974–1982.

92. **J. Matos, C. Nahas, L. Rojas, M. Rosales.** Synthesis and characterization of activated carbon from sawdust of Algarroba wood. Physical activation and pyrolysis. s.l. : Journal of Hazardous Materials. 2011, Vol. 196, págs. 360–369.

93. **J. Rizhikovs, J. Zandersons,B. Spince, G. Dobeles, E. Jakab.** Preparation of granular activated carbon from hydrothermally treated and pelletized deciduous wood. s.l. : Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2012, Vol. 93, págs. 68-76.

94. **H. Dolas, O. Sahin, C. Saka, H. Demir.** A new method on producing high surface area activated carbon: The effect of salt on the surface area and the pore size distribution of activated carbon prepared from pistachio shell. s.l. : Chemical Engineering Journal. 2011, Vol. 166, págs. 191-197.

95. **G. Moussavi, R. Khosravi.** Preparation and characterization of a biochar from pistachio hull biomass and its catalytic potential for ozonation of water recalcitrant contaminants. s.l. : Bioresour Technol. 2012, Vol. 119, págs. 66-71.

96. **A.C. Lua, T. Yang.** Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. s.l. : Journal of Colloid and interface Science. 2004, Vol. 274, págs. 594-601.

97. **D. Mohan, A. Sarswat, V.K. Singh, M. Alexandre-Franco, C.U. Pittman.** Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. s.l. : Chemical Engineering Journal. 2011, Vol. 172, págs. 1111-1125.
98. **J.M. Valente-Nabais, C.E.C. Laginhas, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro-Carrott.** Production of activated carbons from almond shell. s.l. : Fuel Processing Technology. 2011, Vol. 92, págs. 234-240.
99. **A. Ahmadpour, A. Okhovat, M.J. Darabi Mahboub.** Pore size distribution analysis of activated carbons prepared from coconut shell using methane adsorption data. s.l. : Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2013, Vol. 74, págs. 886-891.
100. **L. André, M.M. Cazetta, A.M.M. Vargas, E.M. Nogami, M.H. Kunita, M.R. Guilherme, A.C. Martins, T.L. Silva, J.C.G. Moraes, V.C. Almeida.** NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. s.l. : Chemical Engineering Journal. 2011, Vol. 174, págs. 117-125.
101. **A. Sartape, A. Mandhare, P. Salvi, D. Pawar, P. Raut, M. Anuse, S. Kolekar.** Removal of Bi (III) with Adsorption Technique Using Coconut Shell Activated Carbon. s.l. : Chinese Journal of Chemical Engineering. 2012, Vol. 20, págs. 768-775.
102. **S.M. Yakout, G. Sharaf El-Deen.** Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. s.l. : Arabian Journal of Chemistry. 2011.
103. **C. Kütahyalı, M. Eral.** Sorption studies of uranium and thorium on activated carbon prepared from olive stones: Kinetic and thermodynamic aspects. s.l. : Journal of Nuclear Materials. 2010, Vol. 396, págs. 251-256.
104. **W. Djeridi, A. Ouederni, A.D. Wiersum, P.L. Llewellyn, L. El Mir.** High pressure methane adsorption on microporous carbon monoliths prepared by olives stones. s.l. : Materials Letters. 2013.
105. **M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano.** Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonisation with H₂SO₄. s.l. : Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2012, Vol. 94, págs. 131-137.

106. **M.J. Ahmed, S. K. Theydan.** Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics. s.l. : Powder Technology. 2012, Vol. 229, págs. 237-245.
107. **M.G. Lussier, J.C. Shull, D.J. Miller.** Activated carbon from cherry stones. s.l. : Carbon. 1994, Vol. 32, págs. 1493-1498.
108. **K. Gergova, S. Eser.** Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones. s.l. : Carbon. 1996, Vol. 34, págs. 879-888.
109. **L. Mouni, D. Merabet, A. Bouzaza, L. Belkhiri.** Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone. s.l. : Desalination. 2011, Vol. 276, págs. 148-153.
110. **J.M. Valente-Nabais, C. Laginhas, M.M.L. Ribeiro-Carrott, P.J.M. Carrott, J.E. Crespo-Amorós, A.V. Nadal-Gisbert.** Surface and porous characterisation of activated carbons made from a novel biomass precursor, the esparto grass. s.l. : Applied Surface Science . 2013, Vol. 265, págs. 919-924.
111. **D. Özcimen, A. Ersoy-Mericboyu.** Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons. s.l. : Journal of Hazardous Materials, 2009. págs. 1118–1125. Vol. 168.
112. **K. Gergova, N. Petrov, S. Eser.** Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis. s.l. : Carbon, 1994. págs. 693–702. Vol. 32.
113. **D. Savova, E. Apak, E. Ekinci, F. Yardim, N. Petrova, T. Budinova, M. Razvigorova, V. Minkova.** Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. s.l. : Biomass and Bioenergy, 2001. págs. 133–142. Vol. 21.
114. **K. Gergova, N. Petrov, S. Eser.** Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis. s.l. : Carbon. 1994, Vol. 32, págs. 693-702.
115. **A.R. Reed, P.T. Williams.** Thermal processing of biomass natural fibre wastes by pyrolysis. s.l. : Int. J. Energy Res. 2004, Vol. 28, págs. 131–145.

116. **M. Smisek, S. Cerny.** Active Carbon. Manufacture, properties and applications. s.l. : Elsevier. 1970.
117. **H. Zhonghua, M.P. Srinivasan.** Mesoporous high-surface-area activated carbon. s.l. : Micropor. Mesopor. Mater. 2001, Vol. 43, págs. 267-275.
118. **L. Giraldo, Y. Ladino, J.C M. Piraján, M. P. Rodríguez.** Synthesis and characterization of activated carbon fibers from Kevlar. s.l. : Eclética química. 2007, Vol. 32, 4.
119. **J.A. Maciá-Agulló, B.C. Moore, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano.** Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. s.l. : Carbon. 2004, Vol. 42, págs. 1367-1370.
120. **M. J. Prauchner, F. Rodríguez-Reinoso.** Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study. s.l. : Microporous and Mesoporous Materials . 2012, Vol. 152, págs. 163-171.
121. **P. Collings.** Development of an Inverted Stabilised Bubble Fluidised Bed Reactor for Adsorptive Processes. Loughborough University : doctoral thesis, 1997.
122. **J. Pastor-Villegas, C. Valenzuela-Calahorro, V. Gómez-Serrano.** Preparation of Activated Carbon from Rockros Char. Influence of Activation Temperature. s.l. : Biomass and Bioenergy, 1994. págs. 453-460. Vol. 6.
123. **E. Schröder, K. Thomauske, C. Weber, A. Hornung, V. Tumiatti.** Experiments on the generation of activated carbon from biomass. s.l.: J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2007, Vol. 79, págs. 106-111.
124. **M.L. Sekirifa, M. Hadj-Mahammeda, S. Pallier, L. Baameur, D. Richard, A. H. Al-Dujaili.** Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide. s.l. : Journal of Analytical and Applied Pyrolysis , 2013. págs. 155–160. Vol. 99.
125. **N. Rambabu, R. Azargohar, A.K. Dalai, J. Adjaye.** Evaluation and comparison of enrichment efficiency of physical/chemical activations and functionalized activated carbons derived from fluid petroleum coke for environmental applications. s.l. : Fuel Processing Technology, 2013. págs. 501-510. Vol. 106.

126. **M. Smisek, S. Cerny.** Active Carbon. Manufacture, properties and applications. s.l. : Elsevier, 1970.
127. **H. Muhlen, K. H. Van Heek.** Porosity in carbons: Characterization and applications. [ed.] W.J. Patrick. s.l. : Halsted Press. 1, 1995.
128. **P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, K. Nakagawa, S.R. Mukai, H. Tamon.** Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires. s.l. : Carbon. 2003, Vol. 41, págs. 157-164.
129. **G. San Miguel, G.D. Fowler, C.J. Sollars.** A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber. Carbon. 2003, Vol. 41, págs. 1009–1016.
130. **R. Helleur, N. Popovic, M. Ikura, M. Stanciulescu, D. Liu.** Characterisation and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires. s.l. : J. Anal. Appl. Pyrol. 2001, Vol. 59, págs. 813–824.
131. **N. K. Hamadi, X.D. Chen, M.M. Farid, M.G.Q. Lu.** Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust . s.l. : Chem. Eng. J. 2001, Vol. 84, págs. 95–105.
132. **B.B. Park, Y.S. Lee, H.B. Shim, S.K. Ryu, B.S. Rhee.** Adsorption of NO_x and SO_x with activated carbon fibres. s.l. : Carbon. 1996, Vol. 96, págs. 74-75.
133. **L.V. Pashchenko, V.A. Khazipov, T.G. Shendrik, L.Y.A. Galushko.** The reception of adsorbents from carbon containing waste. s.l. : Carbon . 1996, Vol. 96, págs. 433.
134. **E.L.K. Mui, D.C.K. Ko, G. McKay.** Production of active carbons from waste tyres- a review. s.l. : Carbon. 2004, Vol. 42, págs. 2789-2805.
135. **K. Gergova, A. Galushko, N. Petrov, V. Minkova.** Investigation of the porous structure of activated carbons prepared by pyrolysis of agricultural by-products in a stream of water vapor. s.l. : Carbon. 1992, Vol. 30, págs. 721-727.
136. **M.T. González, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso.** Steam activation of olive stone chars, development of porosity . s.l. : Carbon. 1994, Vol. 32.

137. **M.J. Lázaro, M.E. Gálvez, S. Artal, J.M. Palacios, R. Moliner.** Preparation of steam activated carbons as catalyst supports. s.l. : J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2007, Vol. 78, págs. 301-315.
138. **N. Petrov, T. Budinova, M. Razvigorova, V. Minkova.** Preparation of activated carbons from cherry stones, apricot stones and grape seeds for removal of metal ions from water. Stockholm, Sweden : Proceedings of the 2nd Olle Indstorm Symposium on renewable Energy-Bioenergy, 1999. págs. 9-11.
139. **J.V. Ibarra, R. Moliner, J.M. Palacios.** Catalytic effects of zinc chloride in the pyrolysis of Spanish high sulphur coals. s.l. : Fuel, 1991. págs. 727-732. Vol. 70.
140. **M.R. Khan, R.G. Jenkins.** Influence of K and Ca additives in combination on swelling, plastic and devolatilization properties of coal at elevated pressure. s.l. : Fuel, 1989. págs. 1336-1339. Vol. 68.
141. **V. Verheyen, M. Jagtoyen, F. Derbyshire.** Activated carbons from bituminous coals, a comparison of H_2PO_4 and KOH activants. s.l. : Pap-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem, 1993. págs. 400-407. Vol. 38.
142. **M. Jagtoyen, F. Derbyshire.** Activated carbon from yellow poplar and white oak by H_3PO_4 activation. s.l. : Carbon, 1998. págs. 1085-1097. Vol. 36.
143. **B. Corcho-Corral, M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano, A. Macías-García.** Preparation and textural characterisation of activated carbon from vine shoots (*Vitis vinifera*) by H_3PO_4 -Chemical activation. s.l. : Applied Surface Science . 2006, Vol. 252, págs. 5961–5966.
144. **A. Reffas, V. Bernardet, Davia, L. Reinert, M. Bencheikh Lehocine, M. Dubois, N. Batisse, L. Duclaux.** Carbons prepared from coffee grounds by H_3PO_4 activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. s.l. : Journal of Hazardous Materials. 2010, Vol. 175, págs. 779–788.
145. **Y. Önal, C. Akmil-Basar, C. Sarici-Özdemir, S. Erdugan.** Textural development of sugar beet bagasse activated with $ZnCl_2$. s.l. : Journal of Hazardous Materials , 2007. págs. 138–143. Vol. 142.

146. **M. Kılıç, E. Apaydın-Varol, A. E. Pütün.** Preparation and surface characterization of activated carbons from *Euphorbia rigida* by chemical activation with ZnCl_2 , K_2CO_3 , NaOH and H_3PO_4 . s.l. : Applied Surface Science. 261, 2012, págs. 247–254.
147. **R. L. Tseng, S. K. Tseng.** Pore structure and adsorption performance of the KOH -activated carbons prepared from corncob. s.l. : Journal of Colloid and Interface Science. 2005, Vol. 287, págs. 428–437.
148. **T. Kawano, M. Kubota, M.S. Onyango, F. Watanabe, H. Matsuda.** Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump. s.l. : Applied Thermal Engineering. 2008, Vol. 28, págs. 865–871.
149. **D. Adinata, W. M. Ashi Wan Daud, M. Kheireddine Aroua.** Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 . s.l. : Bioresource Technology, 2007. págs. 145–149. Vol. 98.
150. **W. Feng-Chin, T. Ru-Ling.** High adsorption capacity NaOH -activated carbon for dye removal from aqueous solution. s.l. : Journal of Hazardous Materials. 2008, Vol. 152, págs. 1256–1267.
151. **B. Xua, Y. Chen, G. Wei, G. Cao, H. Zhang, Y. Yanga.** Activated carbon with high capacitance prepared by NaOH activation for supercapacitors. s.l. : Materials Chemistry and Physics. 2010, Vol. 124, págs. 504–509.
152. **M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, F. Caturla, M.J. Sellés.** Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. s.l. : Carbon. 1995, Vol. 33, págs. 1105–1113.
153. **B.S. Girgis, A.A. Attia, N.A. Fathy.** Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H_3PO_4 under flowing gases. s.l. : Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects . 2007, Vol. 299, págs. 79–87.
154. **T. Budinova, E. Ekinici, F. Yardim, A. Grimm , E. Björnbom, V. Minkova, M. Goranova.** Characterization and application of activated carbon produced by H_3PO_4 and water vapor activation. s.l. : Fuel Processing Technology . 2006, Vol. 87, págs. 899–905.
155. **B. Corcho-Corral, M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano, A. Macías-García.** Preparation and textural characterisation of activated carbon from vine shoots

(*Vitis vinifera*) by H_3PO_4 -Chemical activation. s.l. : Applied Surface Science. 2006, Vol. 252, págs. 5961–5966.

156. **A. Ahmadpour, A. Okhovat, M.J.D. Mahboub.** Pore size distribution analysis of activated carbons prepared from coconut shell using methane adsorption data. s.l. : Journal of the Physics and Chemistry of Solids . 2013, Vol. 74, págs. 886-91 .

157. **E. Kaçan, C. Kütahyalı.** Adsorption of strontium from aqueous solution using activated carbon produced from textile sewage sludges. s.l. : Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2012, Vol. 97, págs. 149-157.

158. **J. Lemus, J. Palomar, F. Heras, M.A. Gilarranz, J.J. Rodríguez.** Developing criteria for the recovery of ionic liquids from aqueous phase by adsorption with activated carbon. s.l. : Separation and Purification Technology. 2012, Vol. 97, págs. 11-19.

159. **Y. Matsumura, T. Urase, K. Yamamoto, T. Nunoura.** Carbon catalyzed supercritical water oxidation of phenol. s.l. : J. of Supercritical Fluid. 2002, Vol. 22, págs. 149-156.

160. **A. Santos, P. Yustos, S. Rodríguez, F. Garcia-Ochoa.** Wet oxidation of phenol, cresols and nitrophenols catalyzed by activated carbon in acid and basic media. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2006, Vol. 65, págs. 269-281.

161. **X. Hu, L. Lei, H.P. Chu, P.L. Yue.** Copper/activated carbon as catalyst for organic wastewater treatment. s.l. : Carbon. 1999, págs. 631-637.

162. **A. Rey, M. Faraldos, J.A. Casas, J.A. Zazo, A. Bahamonde, J.J. Rodríguez.** Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental . 2009, Vol. 86, págs. 69–77.

163. **J.A. Zazo, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez.** Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/Active carbon catalyst. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental . 2006, Vol. 65, págs. 261-268.

164. **A. Quintanilla, J.A.Casas, J.J. Rodríguez.** Hydrogen peroxide promoted-CWAO of phenol with activated. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental . 2010, Vol. 93, págs. 339-345.

165. **F. Pinna, F. Menegazzo, M. Signoretto, P. Canton, G. Fagherazzi, N. Pernicone.** Consecutive hydrogenation of benzaldehyde over Pd catalysts. Influence of supports and sulphur poisoning. s.l. : Applied Catalysis A: General . 2001, Vol. 219, págs. 195-200.
166. **C.B. Molina, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, J.J. Rodriguez.** Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase with Pt–Al pillared clays using formic acid as hydrogen source. s.l. : Applied Clay Science. 2009, Vol. 45, págs. 206-212.
167. **L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez.** Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water with formic acid using a Pd/activated carbon catalyst. s.l. : Journal of Hazardous Materials. 2009, Vol. 161, págs. 842-847.
168. **L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodriguez.** Hydrodechlorination of diuron in aqueous solution with Pd, Cu and Ni on activated carbon catalysts. s.l. : Chemical Engineering Journal. 2010, Vol. 163, págs. 212-218.
169. **L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez.** Hydrodechlorination of alachlor in water using Pd, Ni and Cu catalysts supported on activated carbon. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2008, Vol. 78, págs. 259-266.
170. **L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez.** Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase using Pd/AC catalysts prepared with modified active carbon supports. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2006, Vol. 67, págs. 68-76.
171. **J.A. Baeza, L. Calvo, M.A. Gilarranz, A.F. Mohedano, J.A. Casas, J.J. Rodriguez.** Catalytic behavior of size-controlled palladium nanoparticles in the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase. s.l. : Journal of Catalysis. 2012, Vol. 293, págs. 85-93.
172. **E. Diaz, F.A. Mohedano, J.A. Casas, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez.** Comparison of activated carbon-supported Pd and Rh catalysts for aqueous-phase hydrodechlorination. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2011, Vol. 106, págs. 469-475.
173. **A. Garron, F. Epron.** Use of formic acid as reducing agent for application in catalytic reduction of nitrate in water. s.l. : Water Research. 2005, Vol. 39, págs. 3073-3081.

174. **F. Gauthard, F. Epron, J. Barbier.** Palladium and platinum-based catalysts in the catalytic reduction of nitrate in water: effect of copper, silver, or gold addition. s.l. : Journal of Catalysis. 2003, Vol. 220, págs. 182-191.
175. **F. Epron, F. Gauthard, J. Barbier.** Catalytic Reduction of Nitrate in Water on a Monometallic Pd/CeO₂ Catalyst. s.l. : Journal of Catalysis. 2002, Vol. 206, págs. 363-367.
176. **L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A. F. Mohedano, J.J. Rodriguez.** Denitrification of Water with Activated Carbon-Supported Metallic Catalysts. s.l. : Ind. Eng. Chem. Res. 2010, Vol. 49, págs. 5603–5609.
177. **M.W. Jung, K.H. Ahn, Y. Lee, K.P. Kim, J.S. Rhee, J.T. Park, K.J. Paeng.** Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons GAC. s.l. : Microchemical Journal. 2001, Vol. 70, pág. 123.
178. **B.H. Hameed, L.H. Chin, S. Rengaraj.** Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust. s.l. : Desalination. 2008, Vol. 225, págs. 185-198.
179. **R.L. Tseng, K.T. Wu, F.C. Wu, R.S. Juang.** Kinetic studies on the adsorption of phenol, 4-chlorophenol, and 2,4-dichlorophenol from water using activated carbons. s.l. : Journal of Environmental Management. 2010, Vol. 91, págs. 2208-2214.
180. **N. Tancredi, N. Medero, F. Möller, J. Píriz, C. Plada, T. Cordero.** Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood. s.l. : Journal of Colloid and Interface Science. 2004, Vol. 279, págs. 357-363.
181. **R. Qadeer, A.H. Rehan.** A Study of the Adsorption of Phenol by Activated Carbon from Aqueous Solutions. s.l. : Turk J Chem. 2002, Vol. 26, págs. 357-361.
182. **U. Beker, B. Ganbold, H. Dertli, D.D. Gülbayir.** Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. s.l. : Energy Conversion and Management . 2010, Vol. 51, págs. 235–240.
183. **A.A. Ahmad, B.H. Hameed.** Reduction of COD and color of dyeing effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon. s.l. : Journal of Hazardous Materials. 2009, Vol. 172, págs. 1538-1543.

184. **Malik, P.K.** Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. s.l. : Dyes and Pigments. 2003, Vol. 56, págs. 239-249.
185. **E.N. El Qada, S.J. Allen, G.M. Walker.** Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. s.l. : Chemical Engineering Journal. 2008, Vol. 135, págs. 174-184.
186. **L.S. de Lima, M.D.M. Araujo, S.P. Quináia, D.W. Migliorine, J. R. Garcia.** Adsorption modeling of Cr, Cd and Cu on activated carbon of different origins by using fractional factorial design. s.l. : Chemical Engineering Journal. 2011, Vol. 166, págs. 881-889.
187. **H. Yanagisawa, Y. Matsumoto, M. Machida.** Adsorption of Zn(II) and Cd(II) ions onto magnesium and activated carbon composite in aqueous solution. s.l. : Applied Surface Science. 2010, Vol. 256, págs. 1619-1623.
188. **Y. Önal, C. Akmil-Başar, Ç. Sarıcı-Özdemir.** Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon. s.l. : Journal of Hazardous Materials. 2007, Vol. 146, págs. 194-203.
189. **K. Ignatowicz-Owsieniuk, I. Skoczko.** Dependence of Sorption of Phenoxyacetic Herbicides on Their Physico-Chemical Properties. s.l. : Polish Journal of Environmental Studies, 2002, Vol. 11, págs. 339-344.
190. **C. Morlay, E. Quivet, M. Pilshofer, R. Faure, J.P. Joly.** Adsorption of Imazamox herbicide onto Filtrasorb 400 activated carbon. J Porous Mater. 2012, Vol. 19, págs. 79-86.
191. **C. Coelho, A.S. Oliveira, M. Fernand. R. Pereira, O. C. Nunesa.** The influence of activated carbon surface properties on the adsorption of the herbicide molinate and the bio-regeneration of the adsorbent. s.l. : Journal of Hazardous Materials. 2006, Vol. 138, págs. 343-349.
192. **J. Palomar, J. Lemus, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez.** Adsorption of ionic liquids from aqueous effluents by activated carbon. s.l. : Carbon. Vol. 47, págs. 1846-1856.
193. **F. Derbyshire, M. Jagtoyen, R. Andrews, A. Rao, I. Martin-Gull, E. IGrulke.** Carbon materials in environmental applications. [ed.] Radovic LR. 2001, Vol. 27, págs. 1–66.

194. **A. Quintanilla, A.F. Fraile, J.A. Casas, J.J. Rodríguez.** Phenol oxidation by a sequential CWPO-CWAO treatment with a Fe/AC catalyst. s.l. : Journal of Hazardous Materials . 2007, Vol. 146, págs. 582-588.
195. **A. Rey, M. Faraldos, J.A. Casas. J.A. Zazo, A. Bahamonde, J.J. Rodríguez.** Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: influence of iron precursor and activated carbon surface. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2009, Vol. 86, págs. 69-77.
196. **J. Hoke, G. Gramiccioni, E. Balko.** Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols. s.l. : Applied Catalysis B-Environmental. 1992, Vol. 4, págs. 285-296.
197. **L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez.** The role of oxygen surface groups in the hydrodechlorination activity of Pd/C catalysts. s.l. : World Congress of Chemical Engineering. 7th, 2005.
198. **Y. Yoshinaga, T. Akita, I. Mikami, T. Okuhara.** Hydrogenation of nitrate in water to nitrogen over Pd-Cu supported on active carbon. s.l. : J. Catal, 2002. págs. 37-45. Vol. 207.
199. **Y. Matatov-Meytal, V. Barelko, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, M. Sheintuch.** Cloth catalysts for water denitrification: II. Removal of nitrates using Pd-Cu supported on glass fibers. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2001, Vol. 31, págs. 233-240.
200. **L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez.** Denitrification of water with activated carbon-supported metallic catalysts. s.l. : Ind. Eng. Chem. Res, 2010. págs. 5603-5609. Vol. 49.
201. **L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla.** Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. s.l. : Chemistry and Physics of Carbon,. 2001, Vol. 27, págs. 227-405.
202. **M. Chaudhuri, S.A. Sattar.** Domestic water treatment for developing countries. s.l. : Drinking Water Microbiology, Springer-Verlag. 199.
203. **J.W. Clark, W. Viessman, M.J. Hammer.** Water Supply and Pollution Control. [ed.] Harper and Roe. 1977.
204. **J. Rodríguez-Mirasol, J. Bedia, T. Cordero, J.J. Rodríguez.** Influence of Water Vapor on the Adsorption of VOCs on Lignin-Based Activated Carbons. s.l. : Separation Science and Technology. 2005, Vol. 40, págs. 3113–3135.

205. **B. Jensen, T. Kuznetsova, B. Kvamme, A. Oterhals.** Molecular dynamics study of selective adsorption of PCB on activated carbon. s.l. : Fluid Phase Equilibria. 2011, Vol. 307, págs. 58-65.
206. **H. Marsh, A. Rodríguez-Reinoso.** Activated Carbon. s.l. : Elsevier Science & Technology Books . 2006.
207. **C.H. Giles, T.H. Macewan, S.N. Nakhwa, D. Smith.** Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solutions adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. s.l. : Journal of the Chemical Society, 1960, Journal of the Chemical Society, 3973-3993, 1960, págs. 3973-3993.
208. **W. West, B.H. Carroll, D.H. Whitcomb.** The adsorption of sensitizing dyes in photographic emulsions. 1952. s.l. : Journal of Physical Chemistry, Vol. 56, págs. 1054-1067.
209. **L.M. Pastrana-Martínez, M.V. López-Ramón, C. Moreno-Castilla.** Adsorption and thermal desorption of the herbicide fluroxypyr on activated carbon fibers and cloth at different pH values. s.l. : Journal of Colloid and Interface Science , 2009, Vol. 331, págs. 2-7.
210. **E. Ayrañci, N. Hoda.** Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth. s.l. : Chemosphere, 2005, Vol. 60, págs. 1600–1607.
211. **Y. Yang, Y.Chun, G. Sheng, M. Huang.** pH-Dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon. Langmuir, 2004, Vol. 20, págs. 6736–6741.
212. **M.A. Fontecha-Camara, M.V. Lopez-Ramon, M.A. Alvarez-Merino, C. Moreno-Castilla.** Temperature Dependence of Herbicide Adsorption from Aqueous Solutions on Activated Carbon Fiber and Cloth. s.l. : Langmuir. 2006a, Vol. 22, págs. 9586-9590.
213. **Y.S. Al-Degs, A.H. El-Sheikh, S.T. Jaber.** Application of heated date seeds as a novel extractant for diuron from water. s.l. : Arabian Journal of Chemistry. 2013, Vol. 6, págs. 121–129.
214. **T.W. Weber, R.K. Chakravorti.** Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. s.l. : AIChE J. 1974, Vol. 20, págs. 228–238.
215. **J.R. Montgomery.** Water Treatment: Principles and Design. J s.l. : ohn Wiley & Sons, Inc. 1985.

216. **Y.C. Sharma, G. Prasad, D.C Rupainwar.** Rupainwar, Removal of Ni(II) from aqueous solutions by sorption. s.l. : Int J Environ Studies, 1991, Vol. 37, págs. 183-191.
217. **V.P. Vinod, T. S. Anirudhan.** Adsorption behaviour of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay. India : University of Kerala, Kariavattom. Department of Chemistry, 2003.
218. **S. Lagergren.** Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar, 1898, Vol. 24, págs. 1-39.
219. **V.P. Vinod, T.S. Anirudhan.** Adsorption behaviour of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay. s.l. : Water Air and Soil Pollution,, 2003, Vol. 150, págs. 193-217.
220. **W.J. Weber, J.C. Morris.** Kinetics of adsorption on carbon from solution. s.l. : Journal of Sanitary Engineering Division of American Society of Civil Engineers, 1963, Vol. 89, págs. 31-60.
221. **H.P. Boehm.** Chemical Identification of Surface Groups. s.l. : Advances in Catalysis. 1966, Vol. 16, págs. 179-274.
222. **H.P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok.** s.l. : Angewandte Chemie International Edition in English. 1964, Vol. 3, págs. 669-677.
223. **H.P. Boehm.** Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. s.l. : Carbon . 1994, Vol. 32, págs. 759-769.
224. **J.S. Mattson, H.B. Mark.** El carbón activado: la química de superficie y la adsorción de la solución. s.l. : M. Dekker.1971, págs. 237.
225. **K. Sun, Z. Zhang, B. Gao, Z. Wang, D. Xu, J. Jin, X. Liu.** Adsorption of diuron, fluridone and norflurazon on single-walled and multi-walled carbon nanotubes. s.l. : Science of the Total Environment, 2012, Vol. 439, págs. 1-7.
226. **C. Guang-Cai, S .Xiao-Quan, P. Zhi-Guo, W. Huanhua, Z. Li-Rong, Z. Jing, X. Ya-Ning.** Adsorption of diuron and dichlobenil on multiwalled carbon nanotubes as affected by lead. s.l. : Journal of Hazardous Materials, 2011, Vol. 188, págs. 156-163.

227. **MV. López-Ramón, M.A. Fontecha-Cámara, M.A.Á lvarez-Merino, C. Moreno-Castilla.** Removal of diuron and amitrole from water under static and dynamic conditions using activated carbons in form of fibers, cloth, and grains. s.l. : Water Research. 2007, Vol. 41, págs. 2865-2870.
228. **F. Haghseresht, G.Q. Lu.** Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds onto Coal-Reject-Derived Adsorbents. s.l. : Energy Fuels. 1998, Vol. 12, págs. 1100-1107.
229. **M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, M.A. Alvarez-Merino MA, C. Moreno-Castilla.** Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber. s.l. : Langmuir. 2007, Vol. 30.
230. **V. Gómez-cerrano, F.J. Beltrán, A. Durán-Segovia.** Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solution on activated carbon: Influence of pH and preozonization. s.l. : Chemical Engineering & Technology 1992, Vol. 15, págs. 124-130.
231. **H. Oda, M. Kishida, C. Yokokawa.** Adsorption of benzoic acid and phenol from aqueous solution by activated carbons-effect of surface acidity. s.l. : Carbon. 1981, Vol. 14, págs. 243-248.
232. **M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, M.A. Álvarez-Merino, C. Moreno-Castilla.** About the endothermic nature of the adsorption of the herbicide diuron from aqueous solutions on activated carbon fiber. s.l. : Carbon. 2006b, Vol. 44, págs. 2335–2338.
233. **X. Jianhua, S. Yabing, F. Jingwei, Z. Yan.** Diuron adsorption from aqueous solutions onto activated carbon fiber. s.l. : Environmental Chemistry, 2011, Vol. 30, págs. 2009-2014.
234. **E. Costa, G.Calleja, L. Marijuána.** Comparative adsorption of phenol p-nitrophenol and p-hydroxybenzoic acid on activated carbon. s.l. : Adsorp. Sci Technol . 1988, Vol. 5, págs. 213-28.
235. **T.Y. Kim, S.J. Kim, S.Y. Cho.** Separation characteristics of phenoxyacetic acids in fixed and semi-fluidized beds. s.l. : tudies in Surface Science and Catalysis. 2006, Vol. 159, págs. 513-516.
236. **B.H. Hameed, J.M. Salman, A.L. Ahmad.** Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. s.l. : Journal of Hazardous Materials. 2009, Vol. 163, págs. 121-126.

237. **J. Deng, Y. Shao, N. Gao, Y. Deng, C. Tan, S. Zhou, X. Hu.** Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents for removal of herbicide diuron from aqueous solution. s.l. : Chemical Engineering Journal, 2012, Vols. 193-194, págs. 339-347.
238. **A. Klamt.** COSMO-RS: From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design. s.l. : Elsevier. 2005.
239. **M. Peters, M. Zavrel, J. Kahlen, T. Schmidt, M. Ansorge-Schurnacher, W. Leitner, J. Buechs, L. Greiner, A.C. Spiess.** Systematic approach to solvent selection for biphasic systems with a combination of COSMO-RS and a dynamic modeling tool. s.l. : Eng. Life Sci. 2008, Vol. 8, 5, págs. 546–552.
240. **M.G. Freire, C.M.S.S. Neves, P.J. Carvalho, R.L. Gardas, A.M. Fernandes, I.M. Marrucho, L.M.N.B.F. Santos, J.A.P. Coutinho.** Mutual Solubilities of water and hydrophobic ionic liquids. s.l. : J. Phys. Chem. 2007, Vol. 111, 45, págs. 13082–13089.
241. **T. Banerjee, K.K. Verma, A. Khanna.** Liquid-liquid equilibrium for ionic liquid systems using COSMO-RS: effect of cation and anion dissociation. s.l. : AIChE J. 2008, Vol. 54, 7, págs. 1874–1885.
242. **J. Ortega, E. Marrero, J. Palomar.** Description of thermodynamic behavior of the systems formed by alkyl ethanoates with 1-chloroalkanes using the COSMO-RS methodology contributing with new experimental information. s.l. : Ind. Eng. Chem. Res. 2008, Vol. 47, 9, págs. 3253–3264.
243. **A. Klamt, F. Eckert, M. Diedenhofen, M.E. Beck.** First principles calculations of aqueous pK(a) values for organic and inorganic acids using COSMO-RS reveal an inconsistency in the slope of the pK(a) scale. s.l. : J. Phys. Chem, 2003, Vol. 107.
244. **J. Lemus, J. Palomar, Francisco Heras, M.A. Gilarranz, J.J. Rodríguez.** Developing criteria for the recovery of ionic liquids from aqueous phase by adsorption with activated carbon. s.l. : Sep. Purif. Technol, 2012.
245. **J. Palomar, J. Lemus, M.A. Gilarranz, J.J. Rodríguez.** Adsorption of ionic liquids from aqueous effluents by activated carbon. s.l. : Carbon 47. 2009, Vol. 47, págs 1846–1856.
246. **C. Mehler, A. Klamt, W. Peukert.** Use of COSMO-RS for the prediction of adsorption equilibria. s.l. : AIChE J. 2002, Vol. 48, págs. 1093–1099.

247. **H. F. Dos Santos, Patrick J. OMalley, Wagner B. De Almeida.** Gas phase and water solution conformational analysis of the herbicide diuron (DCMU): an ab initio study. s.l. : Theor Chem Acc. 1988, Vol. 99, págs. 301-311.
248. **Y. Ukisu, S. Kameoka, T. Miyadera.** Catalytic dechlorination of aromatic chlorides with noble-metal catalysts under mild conditions: approach to practical use. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental . 2000, Vol. 27, págs. 97-104.
249. **Y. Ukisu, T. Miyadera.** Dechlorination of dioxins with supported palladium catalysts in 2 propanol solution. s.l. : Applied Catalysis A: General. 2004, Vol. 271, págs. 165-70.
250. **J.W. Bae, E.J. Jang, D. Hyun Jo, J.S. Lee, K.H. Lee.** Liquid-Phase Hydrodechlorination of CCl₄ in a Medium of Ethanol with Co-production of Acetal and Diethyl Carbonate. s.l. : Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2003, Vol. 206, págs. 225-238.
251. **L. Calvo, A.F. Mohedano, J.A. Casas, M.A. Gilarranz, J.J. Rodríguez.** Treatment of chlorophenols-bearing wastewaters through hydrodechlorination using Pd/activated carbon catalysts. s.l. : Carbon . 2004, Vol. 42, págs. 1377-1381.
252. **S. Ordóñez, H. Sastre, F. Díez.** Hydrodechlorination of Aliphatic Organochlorinated Compounds Over Commercial Hydrogenation Catalysts. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2000, Vol. 25, págs. 49-58.
253. **S. Ordóñez, H. Sastre, F.V. Díez.** Characterization and Activation Studies of Sulfided Red Mud Used as Catalysts for the Hydrodechlorination of Tetrachloroethylene. s.l. : Applied Catalysis.B: Environmental. 2001, Vol. 29, págs. 263-273.
254. **G. Yuan, M. Keane.** Liquid Phase Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-Dichlophenol over Carbon Supported Palladium: An Evaluation of Transport Limitations. s.l. : Chemical. Engineering Science. 2003, Vol. 58, págs. 257-267.
255. **M. Martino, R. Rosal, H. Sastre, H. Díez.** Hydrodechlorination of Dichloromethane, Trichloroethane, Trichloroethylene and Tetrachloroethylene over a Sulfided Ni/Mo- γ -Alumina Catalysts. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 1999, Vol. 20, págs. 301-307.
256. **Y. Ukisu, T. Miyadera.** Hydrogen-transfer hydrodechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans catalyzed by supported palladium catalysts. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2003, Vol. 40, 2, págs. 141-149.

257. **I. M. Nangoia, P.K. Kiyohara, L. M. Rossi.** Catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene over supported palladium catalyst in buffered medium. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2010, Vol. 100, págs. 42-46.
258. **J.A. Baeza, L. Calvo, M.A. Gilarranz, A.F. Mohedano, J.A. Casas, J.J. Rodríguez.** Catalytic behavior of size-controlled palladium nanoparticles in the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase. s.l. : Journal of Catalysis. 2012, Vol. 293, págs. 85-93.
259. **L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez.** Hydrodechlorination of alachlor in water using Pd, Ni and Cu catalysts supported on activated carbon. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2008, Vol. 78, 3-4, págs. 259-266.
260. **L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez.** Hydrodechlorination of diuron in aqueous solution with Pd, Cu and Ni on activated carbon catalysts. s.l. : Chemical Engineering Journal. 2010, Vol. 163, 3, págs. 212-218.
261. **A. Shareef, S. Zaman.** Catalytic hydrodechlorination of organochlorine pesticide (DDT) in alkaline 2-propanol. s.l. : Journal of Basic and Applied Sciences . 2010, Vol. 6, 2, págs. 73-80.
262. **F. Zhang, J. Chen, H. Zhang, Y. Ni, Q. Zhang, X. Liang.** Dechlorination of dioxins with Pd/C in ethanol–water solution under mild conditions. s.l. : Separation and Purification Technology . 2008, Vol. 59, págs. 164-168.
263. **L. Calvo.** Empleo de carbones activos como soportes catalíticos para la hidrodechloración de clorofenoles en aguas. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. 2004.
264. **P. D. Vaidya, V.V. Mahajani.** Studies in hydrotreatment as a unit process to destroy 4-chlorophenol in aqueous stream over Ru–Pd/TiO₂ catalyst. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2004, Vol. 51, 1, págs. 21-31.
265. **F. Murena, F. Gioia.** Diffusional kinetics in the catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene in multiphase aqueous mixtures. s.l. : Applied Catalysis A: General. 2004, Vol. 271, 1-2, págs. 145-151.
266. **L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez.** Hydrodechlorination of alachlor in water using Pd, Ni and Cu catalysts supported on activated carbon. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2008, Vol. 78, págs. 259–266.

267. **M.A. Aramendía, V. Boráu, I.M. García, C. Jiménez, J.M. Marinas, F.J. Urbano.** Influence of the reaction conditions and catalytic properties on the liquid-phase hydrodebromination of bromobenzene over palladium supported catalysts: activity and deactivation. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 1999, Vol. 20, 2-8, págs. 101-110.
268. **M.A. Aramendía, V. Boráu, I.M. García, C. Jiménez, F. Lafont, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano.** Liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium-supported catalysts: Influence of HCl formation and NaOH addition. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2002, Vol. 184, 1-2, págs. 237-245.
269. **V. Felis, C. De Bellefon, P. Fouilloux, D. Schweich.** Hydrodechlorination and hydrodearomatisation of monoaromatic chlorophenols into cyclohexanol on Ru/C catalysts applied to water depollution: influence of the basic solvent and kinetics of the reactions. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 1990, Vol. 20, págs. 91-100.
270. **C. Xia, Y. Liu, J. Xu, J. Yu, W. Qin, X Liang.** Catalytic hydrodechlorination reactivity of monochlorophenols in aqueous solutions over palladium/carbon catalyst. s.l. : Catalysis Communications. 2009, Vol. 10, págs. 456-458.
271. **G. Yuan, M. A. Keane.** Role of base addition in the liquid-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃ and Pd/C. s.l. : Journal of Catalysis . 2004, Vol. 225, págs. 510–522.
272. **S. Ordoñez, B. P. Vivas, F. V. Díez.** Minimization of the deactivation of palladium catalysts in the hydrodechlorination of trichloroethylene in wastewaters. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2010, Vol. 95, págs. 288–296.
273. **G. Yuan, M.A. Keane.** Aqueous-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃: reaction under controlled pH. s.l. : Industrial and Engineering Chemistry Research. 2007, págs. 705-715.
274. **C. Schüth, M. Reinhard.** Hydrodechlorination and hydrogenation of aromatic compounds over palladium on alumina in hydrogen-saturated water. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 1998, Vol. 18, 3-4, págs. 215-221.

275. **F. Murena, F. Gioia.** Solvent extraction of chlorinated compounds from soils and hydrodechlorination of the extract phase. s.l. : Journal of Hazardous Materials. 2009, Vol. 162, 2-3, págs. 661-667.
276. **T. Mori, J. Kubo, Y. Morikawa.** Hydrodechlorination of 1,1,1-trichloroethane over silica-supported palladium catalyst. s.l. : Applied Catalysis A: General. 2004, Vol. 271, 1-2, págs. 69-76.
277. **J. M. Moreno, M.A. Aramendía, A. Marinas, J. M. Marinas, F.J. Urbano.** Hydrodechlorination of 3-chloropyridine and chlorobenzene in methanol solution over alkali-modified zirconia-supported palladium catalysts. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2005, Vol. 59, 3-4, págs. 275-283.
278. **T. Janiak, J. Okal.** Kinetic study of the hydrogenolysis of polychlorobenzenes over a Pd/C catalyst in an alkaline aqueous-n-hexane system. s.l. : Catalysis Communications. 2010, Vol. 11, 8, págs. 797-801.
279. **C.G. Schreier, M. Reinhard.** Catalytic Hydrodehalogenation of Chlorinated Ethylenes Using Palladium for the Treatment of Contaminated Water. s.l. : Chemosphere. 1995, Vol. 31, págs. 3475-3487.
280. **V.A. Yakovlev, V.V. Terskikh, V.I. Simagina, V.A. Likholobov.** Liquid Phase Catalytic Hydrodechlorination of Chlorobenzene Over Supported Nickel and Palladium Catalyst: an NMR Insight Into Solvent Function. s.l. : Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2000, Vol. 153, págs. 231-236.
281. **F.J. Urbano, J.M. Marinas.** Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts. s.l. : Journal of Molecular Catalysis A: Chemical . 2001, Vol. 173, págs. 329-345.
282. **S. Gómez-Quero, F. Cárdenas-Lizana, M.A. Keane.** Solvent Effects in the Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/Al₂O₃. s.l. : AIChE Journal Volume. 2009, Vol. 56, 3.
283. **E. Díaz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez.** Kinetics of 4 chlorophenol hydrodechlorination with alumina and activated carbonsupported Pd Pd and Rh catalysts. s.l. : Industrial & Engineering Chemistry Research. 2009, Vol. 48, págs. 3351-58.

284. **S. Gómez-Quero, F. Cárdenas-Lizana, M.A. Keane.** Effect of metal dispersion on the liquid-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃. s.l. : Industrial and Engineering Chemistry Research. 2008, Vol. 47, págs. 6841-6853.
285. **C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, A. Mueden.** The creation of acid carbon surfaces by treatment with (NH₄)₂S₂O₈. s.l. : Carbon. 1997, Vol. 35, págs. 1619-1626.
286. **A. Giles, G. de la Puente, P. Grange.** Evidence of textural modifications of an activated carbon on liquid-phase oxidation treatments. s.l. : Microporous and Mesoporous Materials. 1997, Vol. 12, págs. 51-61.
287. **L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla.** Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. s.l. : Chemistry and Physics of Carbon. L.R. Radovic, 2000.
288. **C. Prado-Burguete, A. Linares-Solano, F. Rodríguez-Reinoso, C. Salinas-Martínez de Lecea.** s.l. : The effect of oxygen surface groups of the support on platinum dispersion in Pt/carbon catalysts. Journal of Catalysis. 1989, Vol. 115, 1, págs. 98-106.
289. **L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez.** The role of oxygen surface groups in the hydrodechlorination activity of Pd/C catalysts. s.l. : World Congress of Chemical Engineering. 2005.
290. **L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez.** Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase using Pd/AC catalysts prepared with modified active carbon supports. s.l. : Applied Catalysis, B: Environmental. 2006, Vol. 67, 1-2, págs. 68-76.
291. **J.R. González Velasco, J.A. González Marcos, M.P. González Marcos, J.A. Gutiérrez Ortiz, M.A. Gutiérrez Ortiz.** Cinética Química Aplicada. Síntesis S.A. 1ª, 1999.
292. **C. Schüth, M. Reinhard.** Hydrodechlorination and hydrogenation of aromatics compounds over palladium on alumina in hydrogen saturated water. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental . 18, 1998, págs. 215-221.
293. **Z. Chang, G. Thornton.** Effect of Pd on the interaction of formic acid with TiO₂ (110). s.l. : Surface Science. 2000, Vol. 459, págs. 303-309.

294. **E. López, S. Ordóñez, F. Díez.** Deactivation of a Pd/Al₂O₃ catalyst used in hydrodechlorination reactions: influence of the nature of organochlorinated compound and hydrogen chloride. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2006, Vol. 62, págs. 57-65.
295. **A. Wiersma, E.J.A.X. van de Sandt, M.A. den Hollander, H. van Bekkum, M. Makkee, J.A. Moulijn.** Comparison of the performance of activated carbon supported noble metal catalysts in the hydrogenolysis of CCl₂F₂. s.l. : Journal of Catalysis. 1998, Vol. 177, págs. 29-39.
296. **S. Kovenklioglu, Z. Cao, D. Shah, R.J. Farrauto, E.N. Balko.** Direct catalytic hydrodechlorination of toxic organics in wastewater. s.l. : AIChE Journal. 1992, Vol. 38, págs. 1003-1012.
297. **E. Díaz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez.** Kinetics of the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water using Pd, Pt, and Rh/Al₂O₃ catalysts. s.l. : Industrial & Engineering Chemistry Research. 2008, Vol. 47, págs. 3840-3846.
298. **L.M. Gómez-Sainero, X.L. Seoane, J.L.G. Fierro, A. Arcoya.** Liquid-Phase Hydrodechlorination of CCl₄ to CHCl₃ on Pd/Carbon Catalysts: Nature and Role of Pd Active Species. s.l. : Journal of Catalysis. 2002, Vol. 209, págs. 279-288.
299. **K.D. Vorlop, T. Tacke.** 1st Steps towards noble-metal catalyzed removal of nitrate and nitrite from drinking-water. s.l. : Chem. Ing. Tech, 1989. págs. 836-837. Vol. 61.
300. **U. Prusse, K.D. Vorlop.** Supported bimetallic palladium catalysts for water phase nitrate reduction. s.l. : J. Mol. Catal. A-Chem, 2001. págs. 313-328. Vol. 173 .
301. **F. Epron, F. Gauthard, C. Pineda, J. Barbier.** Catalytic Reduction of Nitrate and Nitrite on Pt–Cu/Al₂O₃ Catalysts in Aqueous Solution: Role of the Interaction between Copper and Platinum in the Reaction. s.l. : Journal of Catalysis, 2001. págs. 309-318. Vol. 198.
302. **N. Barrabés, J. Just , A. Dafinov , F. Medina , J.L.G. Fierro, J.E. Sueiras , P. Salagre , Y. Cesteros.** Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor. The effect of copper nanoparticles. s.l. : Applied Catalysis B:Environmental, 2006. págs. 77-85. Vol. 62.

303. **Uri Matatov-Meytal, M. Sheintuch.** Activated carbon cloth-supported Pd–Cu catalyst: Application for continuous water denitrification. *Catal. Today*. 2005, Vol. 102, págs. 121-127.
304. **U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K-D. Vorlop.** Improving the catalytic nitrate reduction. s.l. : *Catal Today* , 2000. págs. 79-90. Vol. 55.
305. **A.E. Palomares, J.G. Prato, F. Márquez, A. Corma.** Denitrification of natural water on supported Pd/Cu catalysts. s.l. : *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003. págs. 3-13. Vol. 41.
306. **F. Gauthard, F. Epron, J. Barbier.** Palladium and platinum-based catalysts in the catalytic reduction of nitrate in water: effect of copper, silver, or gold addition. s.l. : *Journal of Catalysis*, 2003. págs. 182-191. Vol. 220.
307. **A. E. Palomares, C. Franch, A. Corma.** Nitrates removal from polluted aquifers using (Sn or Cu)/Pd catalysts in a continuous reactor. s.l. : *Catalysis Today*, 2010. págs. 348–351. Vol. 149.
308. **O.S.G.P. Soares, E. O. Jardim b, A. R-Carmona, J. R-Martínez, J. S-Alberob, E. R-Castellón, J. J.M. Órfão, A. S-Escribano, M. F. R. Pereira.** Effect of support and pre-treatment conditions on Pt–Sn catalysts: Application to nitrate reduction in water. s.l. : *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012. págs. 294–301. Vol. 369.
309. **K. Wada, T. Hirata, S. Hosokawa, S. Iwamoto, M. Inoue.** Effect of supports on Pd–Cu bimetallic catalysts for nitrate and nitrite reduction in water. s.l. : *Catalysis Today* , 2012. págs. 81– 87. Vol. 185.
310. **I. Mikami, R. Kitayama, T. Okuhara.** Hydrogenations of nitrate and nitrite in water over Pt–promoted Ni catalysts. s.l. : *Applied Catalysis A: General*, 2006. págs. 24-30. Vol. 297.
311. **D. P. Barbosa, P. T, M. d. C. Rangelb, F. Eprona.** The use of a cation exchange resin for palladium–tin and palladium–indium catalysts for nitrate removal in water. s.l. : *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* , 2013. págs. 294– 302. Vol. 366.
312. **C. Franch, E. Rodríguez-Castellón, A. Reyes-Carmona, A. E. Palomares.** Characterization of (Sn and Cu)/Pd catalysts for the nitrate reduction in natural water. s.l. : *Applied Catalysis A: General*, 2012. págs. 145– 152. Vols. 425-426.

313. **G. Strukul, R. Gavagnin, F. Pinna, E. Modafferri, S. Perathoner, G. Centi, M. Marella, M. Tomaselli.** Use of palladium based catalysts in the hydrogenation of nitrates in drinking water: from powders to membranes. s.l. : Catal Today, 2000. págs. 139-149. Vol. 55.
314. **M.J. Chollier-Brym, R. Gavagnin, G. Strukul, M. Marella, M. Tomaselli, P. Ruiz.** New insight in the solid state characteristics, in the possible intermediates and on the reactivity of Pd–Cu and Pd–Sn catalysts, used in denitratation of drinking water. s.l. : Catalysis Today. 2002. Vol. 75.
315. **A. Pintar, J. Batista, J. Levee, T. Kajiuchi.** Kinetics of the catalytic liquid-phase hydrogenation of aqueous nitrate solutions. s.l. : App Catal B: Environmental, 1996. págs. 81-98. Vol. 11.
316. **C. Franch.** Eliminación catalítica de nitratos en continuo en aguas naturales. Valencia : Tesis, 2011.
317. **J. Jung, S. Bae, W. Lee.** Nitrate reduction by maghemite supported Cu-Pd bimetallic catalyst. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental , 2012. págs. 148-158. Vol. 127.
318. **S. Hörold, K.D. Vorlop, T. Tacke, M. Sell.** Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water. s.l. : Catalysis Today, 1993. págs. 21-30. Vol. 17.
319. **J. Trawczyński, P. Gheek, J. Okal, M. Zawadzki, M.J. Ilan Gomez.** Reduction of nitrate on active carbon supported Pd-Cu catalysts. s.l. : Applied Catalysis A: General, 2011. págs. 39-47. Vols. 409-410.
320. **Y. Yoshinaga, T. Akita, I. Mikami, T. Okuhara.** Hydrogenation of Nitrate in Water to Nitrogen over Pd–Cu Supported on Active Carbon. s.l. : Journal of Catalysis. 2002. Vol. 207.
321. **J. Sá, D. Gasparovicova, K. Hayek, E. Halwax, J.A. Anderson, H. Vinek.** Water denitration over a Pd-Sn/Al₂O₃. s.l. : catalyst. Catal. Lett, 2005. págs. 209-217. Vol. 105.
322. **M. P. Maia, M. r. A. Rodrigues and F. B. Passos.** Nitrate catalytic reduction in water using niobia supported palladium–copper catalysts. s.l. : Catalysis Today, 2007.
323. **R. Gavagnin, L. Biasetto, F. Pinna, G. Strukul.** Nitrate removal in drinking waters: the effect of tin oxides in the catalytic hydrogenation of nitrate by Pd/SnO₂ catalysts. s.l. : Appl. Catal. B-Environ, 2002. págs. 91-99. Vol. 38.

224. **W.L. Gao, N.J. Guan, J.X. Chen, X.X. Guan, R.C. Jin, H.S. Zeng, Z.G. Liu, F.X. Zhang.** Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water. s.l. : Appl. Catal. B-Environ, 2003. págs. 341-351. Vol. 46.
325. **D. Yang, W. Feng, G. Wu, L. Li, N. Gua.** Nitrate hydrogenation on Pd-Cu/TiO₂ catalyst prepared by photo-deposition. s.l. : Catalysis Today , 2011. págs. 356-361. Vol. 175.
326. **A. Garron, F. Epron.** Use of formic acid as reducing agent for application in catalytic reduction of nitrate in water. Water Research. 2005, Vol. 39, págs. 3073-3081.
327. **Uri Matatov-Meytal, M. Sheintuch.** Activated carbon cloth-supported Pd-Cu catalyst: Application for continuous water denitrification. Catal. Today. 2005, Vol. 102, págs. 121-127.
328. **C. Lemaigen, V. Tong, R. Begon, R. Burch, D. Chadwick.** Catalytic denitrification of water with palladium-based catalysts supported on activated carbons. s.l. : Catal. Today, 2002. págs. 43-48. Vol. 75.
329. **L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodriguez.** Denitrification of water with activated carbon-supported metallic catalysts. Ind. Eng. Chem. Res. 2010. Vol. 49.
330. **C. P. Theologides, P. G. Savva, C. N. Costa.** Catalytic removal of nitrates from waters in a continuous flow process: The remarkable effect of liquid flow rate and gas feed composition. s.l. : App Catatal B: Environmental , 2011. págs. 54-61. Vol. 102.
331. **W. Ying, Q. Jiuhui, L. Huijuan, W. Rongcheng.** Hydrotalcite-supported Pd-Cu catalyst for nitrate adsorption and reduction from water. s.l. : Chinese Science Bulletin , 2006. págs. 1431-1438. Vol. 51.
332. **A. E. Palomares, J. G. Prato, A. Corma.** Las Hidrotalcitas como Catalizadores Activos en la Eliminación de Nitratos de Aguas Naturales. Mérida, Yucatán, México : XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, 2004.
333. **Y. Sakamoto, Y. Kamiya, T. Okuhara.** Selective hydrogenation of nitrate to nitrite in water over Cu-Pd bimetallic clusters supported on active carbon. s.l. : Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. págs. 80-86. Vol. 250.
334. **O. S. G.P. Soares, J. J.M. Órfão, M. F. R. Pereira.** Nitrate reduction in water catalysed by Pd-Cu on different supports. s.l. : Desalination. 2011. Vol. 279

335. **Y. Matatov-Meytal, V. Barelko, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, M. Sheintuch.** Cloth catalysts for water denitrification: II. Removal of nitrates using Pd–Cu supported on glass fibers. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2001. págs. 233-240. Vol. 31.
336. **A. Pintar, J. Batista, J. Levec.** Integrated ion exchange/catalytic process for efficient removal of nitrates from drinking water. s.l. : Chemical Engineering Science. 2001. págs. 1551-1559. Vol. 56.
337. **C.L. Constantinou, C.N. Costa, A.M. Efstathiou.** The remarkable effect of oxygen on the N₂ selectivity of water catalytic denitrification by hydrogen. s.l. : Environ. Sci. Technol, 2007. págs. 950-956. Vol. 41.
338. **J. Sá, H. Vinek.** Catalytic hydrogenation of nitrates in water over a bimetallic catalyst. s.l. : Applied Catalysis B: Environmental. 2005. págs. 247-256. Vol. 57.
339. **Y. Wang, T. Kasuga, I. Mikami, Y. Kamiya, T. Okuhara.** Palladium copper/hydrophobic active carbon as a highly active and selective catalyst for hydrogenation of nitrate in water. s.l. : Chem. Lett. 2007. págs. 994-995. Vol. 36.
340. **U. Matatov-Meytal, M. Sheintuch.** The relation between surface composition of Pd–Cu/ACC catalysts prepared by selective deposition and their denitrification behavior. s.l. : Catal. Commun. 2009. págs. 1137-1141. Vol. 10.
341. **O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira.** Bimetallic catalysts supported on activated carbon for the nitrate reduction in water: Optimization of catalysts composition. s.l. : Appl. Catal. B-Environ. 2009 págs. 441-448. Vol. 91.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Paper I

DIURON MULTILAYER ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON FROM CO₂ ACTIVATION OF GRAPE SEEDS

DIURON MULTILAYER ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON FROM CO₂ ACTIVATION OF GRAPE SEEDS

M. Al Bahri, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J Rodriguez

Abstract

This work is focused on the adsorption of diuron on activated carbon obtained from grape seeds by physical activation with CO₂. The preparation process consisted of carbonization of the precursor samples under N₂ flow at 600 °C during 120 min followed by activation of the char with CO₂. The activation temperature was varied from 750 to 900 °C and the activation time from 60 to 180 min, giving rise to activated carbon burn-off in the range of 25-74%. The pore structure of the activated carbons was characterized on the basis of N₂ adsorption-desorption isotherms at 77 K. Essentially microporous materials with BET surface area above 700 m²/g were obtained.

The activated carbons showed granular morphology and a hollow core structure that favors application in liquid phase, thus the activated carbon was tested in the adsorption of diuron from aqueous phase.

The adsorption equilibrium and kinetics were analyzed within the temperature range of 15–45 °C. Experimental data were fitted to five isotherm models (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, BET and GAB). First and second order rate equations and intraparticle diffusion model were used to analyze the adsorption kinetics.

1. Introduction

Activated carbon (AC) is a carbonaceous material with a diversity of applications, mainly related with the separation of chemical species by adsorption from liquid or gas phase [1, 2]. The high adsorptive capacity of AC is associated with its internal porosity and related to properties such as surface area, pore volume and pore size distribution. In general, activated carbons are predominantly microporous solids but, in addition to micropores, they may contain meso and macropores, which are very important in facilitating the access of the adsorbate molecules to the inner portion of carbon particles [3]. Internal transport is a major concern when AC possesses a granular morphology due to the larger diffusion path to the core of the particles, although such morphology is much desired to favour handling and reduce head loss in fixed bed applications.

The physico-chemical properties of AC strongly influence its adsorptive behavior and determine potential applications. Thus, for the adsorption of molecules in gas phase the adsorbent should exhibit a large volume of micropores [4]. On the contrary, solutes commonly present in aqueous solution are voluminous chemical species or are solvated so that their access to narrow pores is limited. This drawback may be overcome if the adsorbent aimed for liquid-phase adsorption possesses a well-developed mesoporous structure, since mesopores may act as channels leading to internal surface [5]. In addition to the textural properties, the surface functional groups of ACs also play an important role, not only in adsorption processes but also in many other applications [6].

As it is well known, the type of raw material and the method used for the preparation dictate in a large extent the type of porosity and the surface composition of AC [7, 8]. Coconut shell [9, 10], olive-tree wood [11], peach stones [12, 13] and some other agricultural and fruit stones [14], have been used as raw materials to prepare AC. Though the use of grape seeds for that purpose shows relatively few references for both chemical and physical activation [8, 15, 16], it is a starting material with an interesting potential owing to its granular morphology and convenient size.

The most common methods for the preparation of ACs are physical and chemical activation. Physical activation consists of two different steps. In the first one – carbonization – the raw material is thermally treated under nitrogen atmosphere and a char with an incipient porosity is obtained. In the second step – activation – the char is subjected to partial gasification with different agents such as carbon dioxide, steam or air at controlled temperature. The main advantage of physical activation over chemical activation is that it avoids the incorporation of

impurities coming from the activating agent [17], which may affect the chemical properties of the AC. As a consequence of the activation step, a certain mass of the carbonized material is lost (burn-off) due to the formation of gaseous carbon oxides. The burn-off degree influences the textural properties, morphology and mechanical strength of the ACs.

Due to its versatility, AC may be considered as a virtually universal adsorbent. Namely, it has been successfully used in drinking water treatment for the elimination of color, flavor, odour and undesirable organic impurities [18]. Industrial and municipal wastewaters have also been treated with ACs [19]. The treatment of supply water by adsorption is the preferred alternative for the removal of organic pollutants at low concentration. That is the case of pesticides, which can be found in water bodies as a result of agricultural and recreational activities. Thus, diuron (3-[3,4-(dichlorophenyl)-1,1dimethylurea]) a substituted-urea herbicide, has been widely used since the 1950s to control a variety of annual and perennial broadleaf and grassy weeds, as well as mosses. It has been also used on non-crop areas such as roads, garden paths and railway lines and on many agricultural crops such as fruit, cotton, sugar cane, alfalfa and wheat [20]. Among the techniques proposed for the elimination of diuron and other phenylurea herbicides in water are biological methods [21], advanced oxidation processes such as TiO_2 -assisted photocatalysis [22, 23], Fenton and Photo-Fenton processes [24, 25, 26], ozonization [24, 27] and its coupling with photocatalysis [26, 28] and hydrodechlorination [29, 30]. AC adsorption represents a cost-effective solution in many cases for conditioning of supply waters.

The aim of the current work is to study the preparation of granular AC from grape seeds upon physical activation with CO_2 . These ACs are evaluated in the adsorption of diuron from water, providing information about the properties affecting the adsorption of this species from both equilibrium and kinetic data.

2. Materials and Methods

2.1. Preparation of activated carbon

The grape seeds (GS) used as starting material were supplied by Alcoholera de la Rioja, Ebro y Duero S.A. (Spain). The carbonization of the samples was carried out under a constant N_2 flow of 100 Nml/min in a static horizontal quartz furnace tube (15 cm i.d., 89 cm length) at 600 °C (sample C600). That temperature was reached at 10 °C /min and the isothermal holding time was 2 h. Activation was performed at 750, 800, 850 and 900 °C under pure CO_2 flow (100 NmL/min).

The heating rate was 10 °C /min and the isothermal activation time was varied between 1 and 3 h. The nomenclature for the ACs prepared can be seen in **Table 1**.

Table 1 – Preparation conditions and nomenclature of the ACs.

Sample	Activation time (min)	Activation temperature (°C)
AF-750-1	60	750
AF-800-1	60	800
AF-850-1	60	850
AF-900-1	60	900
AF-750-2	120	750
AF-800-2	120	800
AF-850-2	120	850
AF-900-2	120	900
AF-750-3	180	750
AF-800-3	180	800
AF-850-3	180	850

2.2. Characterization of samples

The proximate analysis (moisture, volatile and ash content) of the GS and AC samples was accomplished following the ASTM methods (D-3173-85, D-3174 and D-3172, respectively). Elemental analysis of GS and ACs was performed in a LECO Model CHNS-932 apparatus.

The porous structure of the ACs was characterized from N₂ adsorption–desorption isotherms at 77 K. The N₂ isotherms were obtained in a Quantachrome Autosorb-1 apparatus after outgassing the samples at 523 K and 10⁻³ Torr. The specific surface area (S_{BET}) was calculated by the BET equation within the 0.05–0.30 relative pressure range. The micropore volume was obtained by the t method [31]. The difference between the volume of N₂ adsorbed at 0.95 relative pressure (calculated as liquid) and the micropore volume was taken as the mesopore volume. The pore size distribution of the samples within the micropore and narrow mesopore range was evaluated by the density functional theory (DFT) method [32]. Scanning electron microscopy (SEM) images were obtained in a Hitachi S-3000N apparatus.

2.3. Adsorption runs

Experimental adsorption equilibrium data were obtained as follows: different amounts of AC were placed in stoppered flasks together with aliquots (50 mL) of 64.48 µmol/L diuron

aqueous solution. Then, the flasks were placed in a thermostatic bath (15-45 °C) and shaken (150 rpm equivalent) until equilibrium. The initial pH value of the diuron solutions was 6.1.

Two series of kinetic experiments were carried out. In the first one AC samples were contacted at 25 °C with aliquots of diuron aqueous solution of different starting concentrations (23.10-85.91 µmol/L). In a second series ACs (50 mg) were contacted at different temperatures (15-35 °C) with aliquots (50 mL) of diuron aqueous solution with a starting concentration of 64.48 µmol/L. The concentration of diuron in the aqueous phase was determined after different contact times by UV spectroscopy at 254 nm.

3. Results and discussion

3.1 Chemical composition of the activated carbons

The proximate and elemental analyses of the starting GS and selected samples of the ACs prepared (120 min activation time) are summarized in **Table 2**. The precursor used in this study has a relatively high carbon content (56.5%) for a biomass material, and a low ash content of about (1.6%), both features being in principle suitable for an AC precursor. Carbonization and gasification increase the percentage of C and ashes, and decreases the H, N, S and O content, although this last remains relatively high after activation, due to the oxidizing conditions in that step. It can also be seen that the carbon content increases with the activation temperature, although from 850 °C the effect is much lower. The ash content of the ACs varied from almost 8% to somewhat more than 11%.

Table 2 - Elemental and proximate analysis of GS and selected AC samples (% dry basis).

Sample	C	H	N	S	O*	Moisture	Volatile matter	Ash
GS	56.50	7.20	2.03	0.3	33.97	6.5	67.4	1.60
AF-700-2	68.78	2.87	1.67	0.02	26.66	2.10	25.7	7.87
AF-800-2	70.52	1.81	1.55	0.01	26.11	3.54	10.65	8.24
AF-850-2	78.52	1.10	1.34	0.02	19.02	4.38	5.40	10.50
AF-900-2	78.95	0.95	1.21	0.02	18.87	5.11	4.57	11.44

*calculated by difference

3.2 Morphology

The SEM images of the AF-2-850 sample are shown in **Fig. 1** as a representative example. The micrograph of **Fig. 1a** shows that physical activation yielded ACs with a granular morphology, maintaining essentially the shape of the starting material. This is relevant for liquid phase applications looking at the head loss through the bed. The SEM images of crushed ACs (**Fig. 1b**) show that most of the embryo and endosperm material is volatilized upon pyrolysis and activation, leading to an egg-shell-like structure with a wall thickness between 150 and 200 μm . **Fig. 1c** and **d** show that the walls of the AC particles have a homogenous distribution of channels, together with large cavities and visible cracks with mean width between 10 and 40 μm . This structure can provide efficient diffusion paths toward the inner material, thus reducing the mass transfer limitations characteristic of large AC particles.

In **Fig. 1e** and **f**, it can be observed that the initial cell structure of the seed coat is partially preserved in the ACs particles.

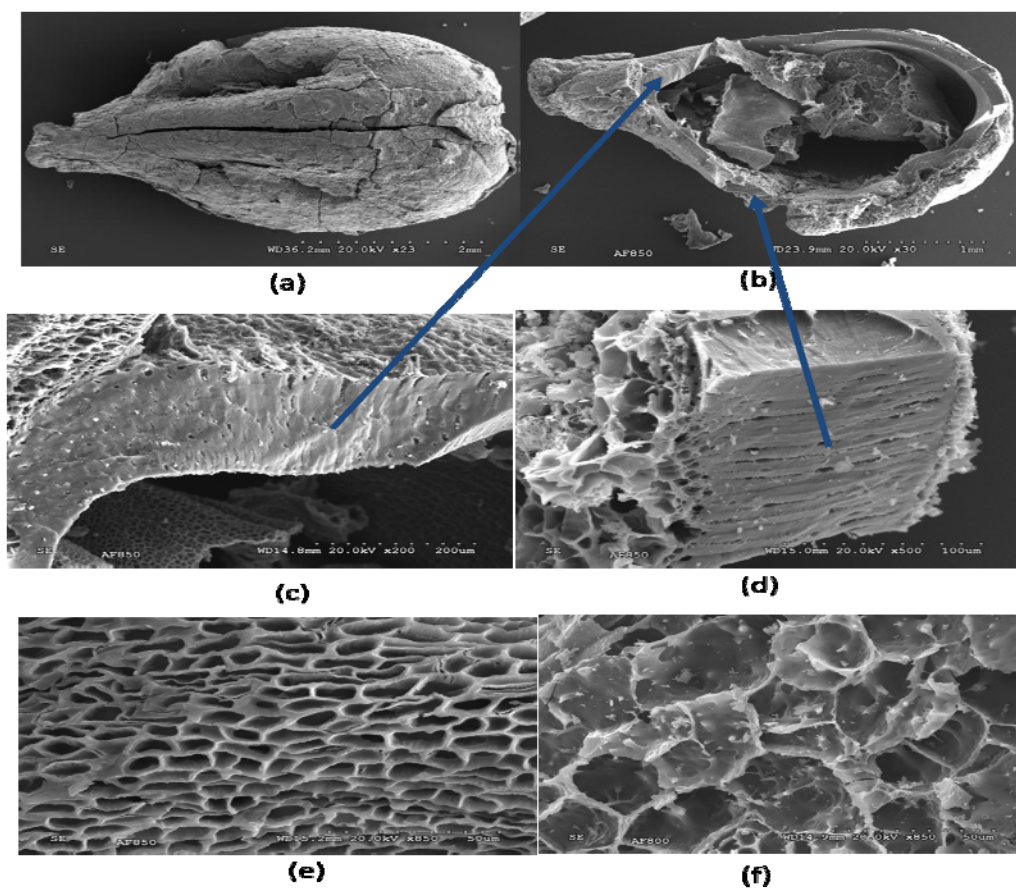


Fig 1 - SEM images of AF-2-850 (a) whole particle, (b) crushed, (c, d) wall cross section, (e) wall outer surface and (f) wall inner surface.

3.3. Physical activation with carbon dioxide

Table 3 summarizes the characterization of the porous structure of the ACs prepared by activation with carbon dioxide. The burn-off of the activation process increases progressively with increasing activation temperature, leading to values between 25 and 74%. Within the 750 to 850 °C range the development of BET surface area increases with temperature at equivalent burn-off, and then decreases at highest activation temperature (900 °C).

Table 3 - Yield and porous structure of the activated carbons prepared.

Sample	Activation temperature (°C)	Activation time (min)	burn-off (%)	SBET (m ² /g)	Vmesopore (cm ³ /g)	Vmicropore (cm ³ /g)
AF-750-1	750	60	25	380	0.010	0.120
AF-750-2		120	30	447	0.011	0.150
AF-750-3		180	36	585	0.018	0.220
AF-800-1	800	60	38	510	0.012	0.207
AF-800-2		120	42	614	0.031	0.303
AF-800-3		180	46	662	0.036	0.320
AF-850-1	850	60	52	600	0.035	0.268
AF-850-2		120	59	714	0.075	0.340
AF-850-3		180	65	677	0.065	0.336
AF-900-1	900	60	70	510	0.030	0.317
AF-900-2		120	74	623	0.041	0.325

The N₂ adsorption–desorption isotherms of the ACs are depicted in **Fig. 2** for an activation time of 2 h. It can be seen that the char from carbonization of GS at 600 °C (C600) is virtually a non-porous solid. The activated carbon prepared at 750 and 800 °C yielded essentially type I

isotherms of the IUPAC classification, corresponding to predominantly microporous solids, whereas for the ACs prepared at 850 and 900 °C the isotherms turned to type II, also with a predominant contribution of microporosity but with a more developed mesoporosity.

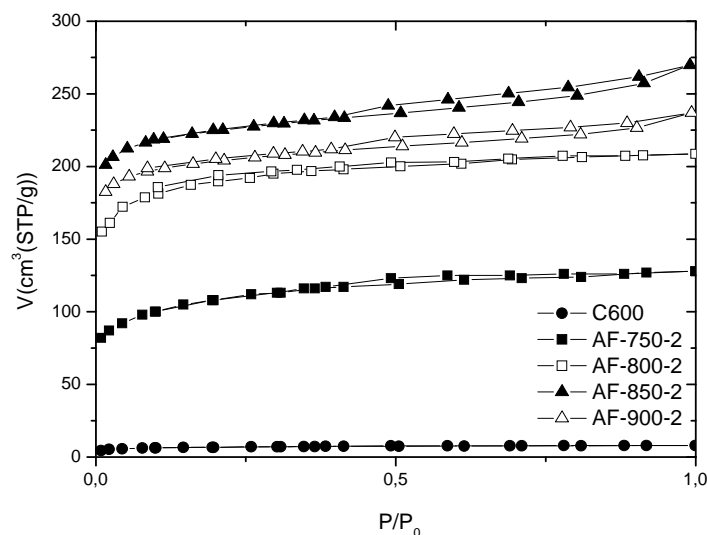


Fig 2 - 77K N₂ adsorption-desorption isotherms of the ACs obtained at different activation temperatures.

The pore size distribution of the ACs is shown in **Fig. 3**. This figure confirms that the activation temperature has a significant influence in the type of porosity developed. It can be seen that the predominant pore width falls between 1.3 and 1.8 nm, but the presence of ultramicropores (<0.7 nm) is also observed. As the activation temperature is increased the microporous structure becomes more developed and widening of micropores to mesopores takes place, although at 900 °C a decrease of BET surface area occurs, possibly due to both the prevalence of physical control of the overall activation process at such high temperatures and the widening of micropores that result in collapse of some pore walls. Similar behavior at high temperature has been reported by other authors [33, 34].

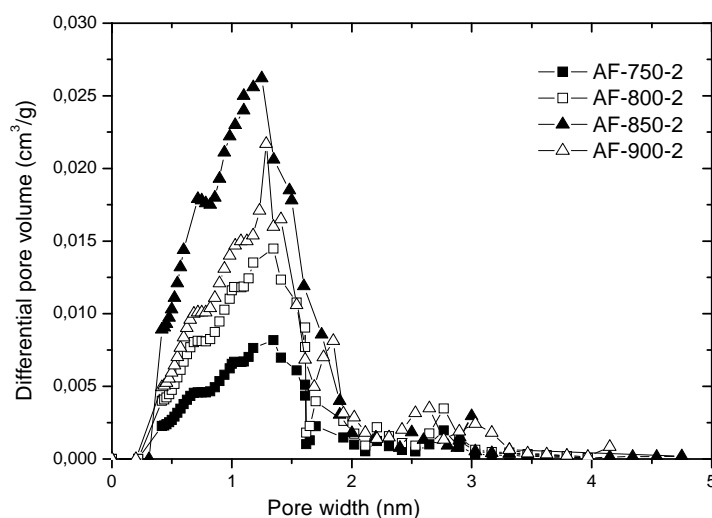


Fig 3 - Pore size distribution of the ACs obtained at different activation temperatures.

The BET surface area (**Table 3**) showed a dependence on the activation temperature consistently with the trend observed for the isotherms. The BET surface area values were between 380-585 m²/g at 750 °C and increased up to 449-714 m²/g at 850 °C. It is interesting to point out that at 750 and 800 °C the BET surface area increased with activation time considered, whereas at 850 °C a maximum of S_{BET} occurs somewhere around 2 h. This difference can be explained by the high burnoff reached at 850 °C upon 3 h of activation time, where the coalescence of micropores giving rise wider pores can be important. Looking at these results, 850 °C was 2 h were selected as optimum activation temperature and time regarding surface area development.

Fig. 4 shows the different patterns of the N₂ adsorption-desorption isotherms of the activated carbons obtained at 850 °C for different activation times. From the results shown in this figure, two well-defined behaviors may be observed. On the one hand, the isotherm corresponding to the sample activated for 1 h may be included in the type I of the IUPAC. This isotherms type is characterized by the presence of a nearly horizontal plateau and is typical of essentially microporous solids. On the other hand, as the treatment time rises a change in the shape of the isotherms and an increase in the the adsorbed volume of nitrogen may be observed. The isotherms may be classified within the type II of the IUPAC, corresponding also to a predominant contribution of micropores but also with a more developed mesoporosity.

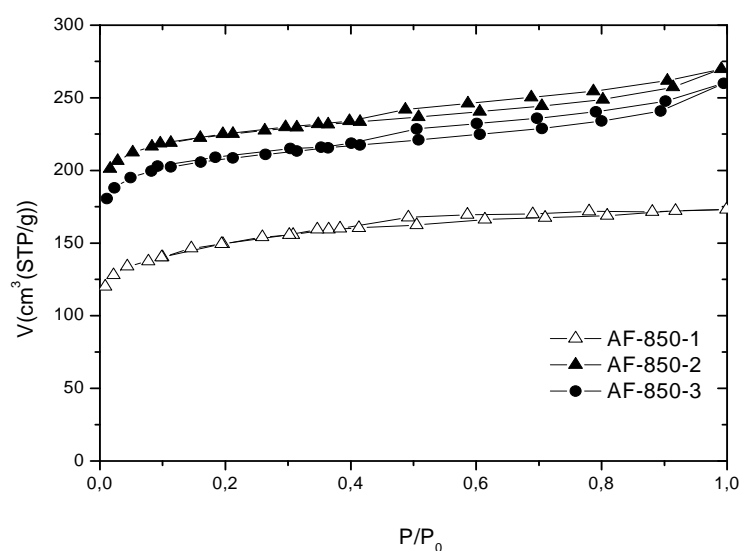


Fig 4 - 77K N₂ adsorption-desorption isotherms of the ACs obtained at different activation times.

The pore size distribution of the ACs is shown in **Fig.5**. This figure confirms that the activation time has a significant influence in the type of porosity developed. It can be seen that the predominant pore width falls between 0-2 nm.

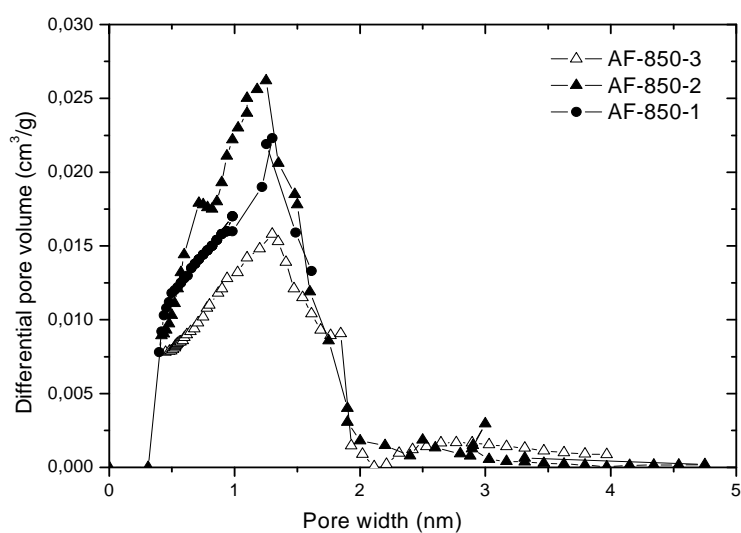


Fig 5 - Pore size distribution of the ACs obtained at different activation times.

3.4. Diuron adsorption isotherms

The adsorption isotherms of diuron onto the AF-850-2 AC at different temperatures are shown in **Fig. 6a**. As can be seen, they are well defined in the range studied, covering up to around 45 $\mu\text{mol/L}$. The uptake of diuron increases significantly with temperature in the whole range of concentration tested. This behavior is opposite to the commonly described for physical adsorption. In a first approach, the equilibrium isotherms of **Fig. 6a** can be considered as L-type, more specifically L-3 subtype of Giles classification [35], indicating favorable adsorption related to the low water solubility of diuron and the occurrence of multilayer adsorption.

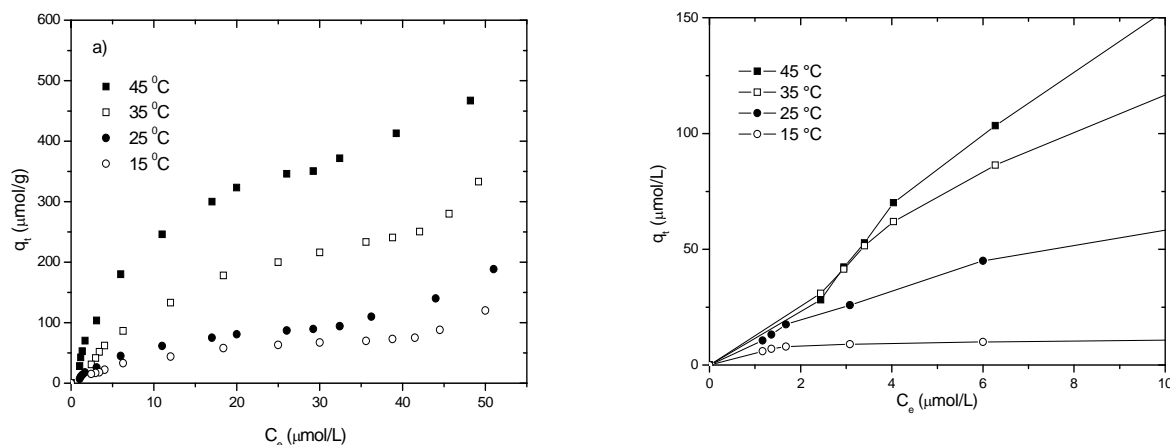


Fig 6 - Diuron adsorption isotherms at different temperatures for AF-850-2 sample. (a) Whole concentration range (b) low concentration range.

Fontecha-Cámara et al. [36] reported L-2 isotherms for the adsorption of diuron on activated carbon materials at pH 7, whereas Bouras et al. [37] reported S-type isotherms for its adsorption on surfactant-modified pillared clays at pH 6. Thus, the formation of multilayer seems to be conditioned by the nature of the adsorbent surface and the effect of pH on the adsorbent-solute and adsorbate-solute interactions.

Fontecha-Cámara et al. [36, 38] suggested that the increase of adsorption capacity at higher temperatures is due to the weakness of the hydrogen bonds between water and solute molecules. A previous work [39] reported that the increase of temperature leads to a higher uptake

of diuron both at monolayer and at multilayer for the adsorption on AC prepared upon chemical activation of grape seeds with phosphoric acid. The endothermic nature of the adsorption of diuron on AC was explained using a thermodynamic analysis of solvent-solute-adsorbate/adsorbent interactions carried out by COSMO-RS model. The COSMO-RS approach indicated the occurrence of different conformers and aggregates of the diuron molecule and an increase of relative population of planar conformers with temperature. On the basis of COSMO-RS predictions of partition coefficients of the different diuron molecular structures between solvent-adsorbent and solvent-adsorbate, the increase in uptake with temperature was explained in terms of a higher interaction of planar conformers in solution with both AC surface and adsorbate clusters.

The observation of the isotherms within the low concentration range (**Fig. 6b**) shows that at 15-25 °C they exhibit continuous concave shape (L-3) whereas at 35 and 45 °C the shape of the isotherm could be even considered as S-3 type with an inflection at diuron concentration around 2.5 µmol/L. That shift at high temperatures suggests a higher contribution of cooperative adsorption, promoted by the interactions between the solute and adsorbate. Similar results were also obtained for the adsorption of diuron by AC prepared by chemical activation (M. Al Bahri, 2012), although the capacities obtained were higher, which may be due to the lower mesopore volume of the CO₂-activated carbons of the current work.

In practice, two alternatives can be taken into account to obtain information from equilibrium modelling of L-3 and S-3 type isotherms. Firstly, a separate analysis of the different portions of the isotherm based on several successive or simultaneous individual processes [40]. Secondly, the description of the whole adsorption isotherm using an equation related to a single process [41]. In the first region of the isotherm, corresponding to the development of the plateau, the most common approach is using the Freundlich, Langmuir and Dubinin-Radushkevich (DR) model [42, 43, 44]. The Langmuir isotherm model is given by the expression:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{b \cdot q_0} + \frac{C_e}{q_0} \quad [1]$$

where q_0 is the maximum monolayer coverage capacity (µmol/g), C_e is the equilibrium concentration at the equilibrium time (µmol/L) and b the Langmuir constant (L/µmol).

On the other hand, the Freundlich isotherm is expressed by the equation:

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad [2]$$

where k_f represents the Freundlich constant that is associated to the relative adsorption capacity ($\mu\text{mol}^{1-n} \cdot \text{L/g}$) and n , the Freundlich exponent related to adsorption intensity (dimensionless).

The Dubinin- Raduchkevich (D-R) isotherm is expressed by the equation:

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad [3]$$

where q_{\max} represents maximum adsorption capacity on the first layer ($\mu\text{mol/g}$), β is the Dubinin–Radushkevich isotherm constant (mol^2/kJ^2), R is the ideal gas constant (8.314 J/mol K), T is the temperature (Kelvin) and ε the Polanyi potential given by the equation:

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad [4]$$

The energy related to adsorption can be obtained from the equation:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \beta}} \quad [5]$$

Table 4 summarizes the values of the parameters from data fitting within the first region of the isotherms. As indicated above, full development of the plateau was observed at different equilibrium concentrations for the isotherms obtained at different temperatures, therefore the equilibrium concentration range studied was varied (15 °C: $0 < C_e < 39$; 25 °C: $0 < C_e < 36$; 35 °C: $0 < C_e < 32$; 45 °C: $0 < C_e < 30 \mu\text{mol/L}$).

Table 4 - Fitting parameters for the first region of the isotherms.

Freundlich				Langmuir			
T (°C)	K_f ($\mu\text{mol}^{1-n}\text{L/g}$)	1/n	R^2	b (L/ μmol)	q_0 ($\mu\text{mol/g}$)	R_L	R^2
15	11.1	0.52	0.992	0.073	98.0	0.17	0.999
25	14.7	0.54	0.991	0.086	126.4	0.15	0.999
35	25.7	0.62	0.993	0.085	378.8	0.15	0.999
45	54.6	0.57	0.988	0.088	496.6	0.14	0.998

Dubinin-Radushkevich				
T (°C)	$q_{\max} \cdot 10^{-3}$ ($\mu\text{mol/g}$)	$\beta \cdot 10^{+3}$ (mol^2/kJ^2)	E (kJ/mol)	R^2
15	0.81	4.4	10.7	0.995
25	1.16	4.0	11.2	0.997
35	2.89	3.2	12.5	0.995
45	4.10	3.1	11.7	0.991

Fig. 7 shows the experimental data and the fitting to the isotherm equations tested. Although fairly good values of the correlation coefficient were obtained for the three isotherm equations, the Langmuir and D-R models provided a better description of the first region of the isotherm. The increase of the equilibrium constant and in the monolayer capacity of the Langmuir model with temperature is indicative of more favourable adsorption. Likewise a higher adsorption potential can be inferred from the increase with temperature of the β parameter of D-R equation.

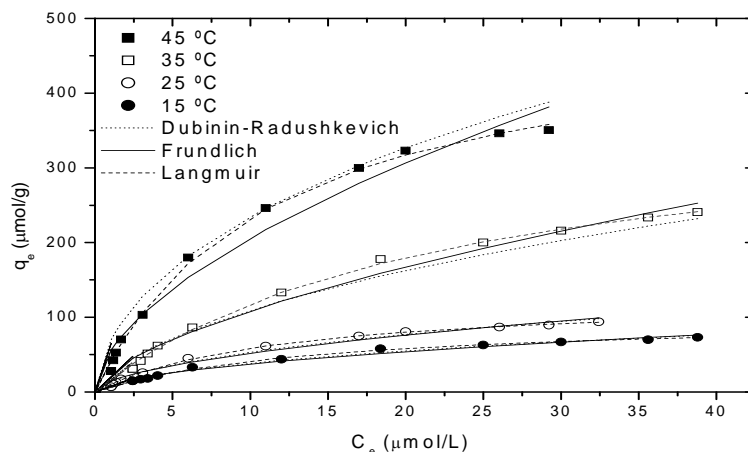


Fig 7 - Experimental diuron adsorption isotherms (first region) for AF-850-2 AC at different temperatures and fitting with the models tested (lines).

McKay et al. [45] proposed a dimensionless separation factor, R_L , based on the Langmuir constant, b , and defined as:

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad [6]$$

The R_L value lies between 0 and 1 for a favourable adsorption, and is higher than 1 for unfavourable adsorption. $R_L=1$ means a linear adsorption and $R_L=0$ is ascribed to irreversible adsorption. In the present work, the R_L values were found to be in the 0.14-0.17 range, confirming that diuron uptake by the activated carbon tested proceeds through a favorable adsorption process.

It is known that the magnitude of the energy related to adsorption (E in D-R equation) informs on the type of main contributions to adsorption potential. The values obtained of the E_D for diuron adsorption onto the AC tested were 10.7, 11.2, 12.5 and 11.7 kJ/mol at 15, 25, 35 and 45 °C, respectively. Smith et al. [46] indicated that the range of energy related to adsorption E_D between 2 and 20 KJ/mol can be associated with physisorption. Previous works have reported the application of a single equation to describe the complete isotherm for liquid phase multilayer adsorption [41]. The BET and GAB (Guggenheim, Anderson and de Boer) models shown in Eqs. (7) and (8), respectively, are among the most frequently used. The corresponding expressions are:

$$q_e = \frac{q_s \cdot C_{BET} \cdot c_e}{(C_s - C_e) \cdot \left[(1 + (C_{BET} - 1)) \cdot \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right]} \quad [7]$$

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_1 \cdot c_e}{(1 - k_2 \cdot C_e) \cdot [1 + (k_1 - k_2) \cdot C_e]} \quad [8]$$

Table 5 summarizes the values of the parameters and correlation coefficient from the fitting of the experimental equilibrium data to the BET and GAB equations. As can be seen, the second yields significantly better values of correlation coefficient. It should be noted that the adsorption capacity values obtained by the GAB model were greater than those from the BET one. The difference can be attributed to the fact that the BET model focuses on surface adsorption in the first layer, while the GAB considers multilayer adsorption. The k_1 values are greater than those of k_2 , indicating the higher affinity of the solute molecules to the AC surface than to the adsorbate layer [41].

Table 5 - Fitting parameters for the whole-range isotherms.

T (°C)	BET*			GAB			
	qs (μmol./g)	CBET (L/μmol)	R ²	qm (μmol./g)	k ₁ (L/μmol)	k ₂ (L/μmol)	R ²
15	31.5	41.8	0.980	44.1	0.10	0.0050	0.995
25	48.0	30.4	0.982	62.7	0.15	0.0075	0.996
35	99.0	27.2	0.960	194.0	0.21	0.0100	0.996
45	175.0	33.7	0.945	380.0	0.26	0.0120	0.998

* Cs = 64.68 (μmol/L)

Fig. 8 shows the fitting of the experimental data to the BET and GAB equations where the better predictions of the second upon the whole range of diuron concentrations can be clearly seen.

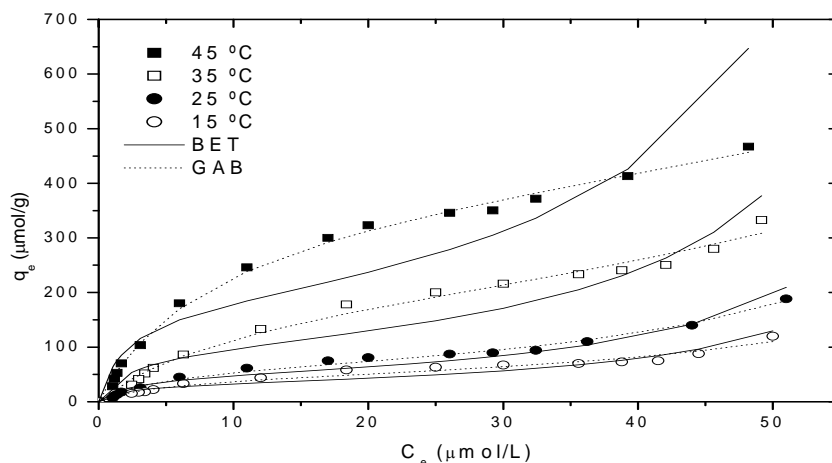


Fig 8 - Fitting of the equilibrium data of diuron adsorption onto AF-850-2 at different temperatures to the BET and GAB equations upon the whole concentration range.

The values of the adsorptions Gibbs free energy (ΔG) enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) were calculated by the well-known equations:

$$\Delta G = - R \cdot T \cdot \ln k \quad [9]$$

$$\ln k = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad [10]$$

where k is the GAB constant (k_1 or k_2), R the universal gas constant and T the absolute temperature.

Table 6 summarizes the results obtained. The negative values of ΔG indicate the spontaneous character of the adsorption process within the temperature range tested. It can be observed an small but monotonical increase of the absolute values of ΔG with temperature, consistently with the favorable effect of that variable on the adsorption of diuron onto the AC tested. The enthalpy of adsorption for monolayer and multilayer coverage (ΔH_1 and ΔH_2 , respectively) were positive, in accordance with the endothermic nature of the process. Both values are within the range commonly given for physical adsorption [41].

Table 6 - Thermodynamic parameters calculated from the GAB constants k_1 and k_2

T (K)	ΔH_1^* (kJ/mol)	ΔH_2^* (kJ/mol)	ΔS_1^* (J/mol)	ΔS_2^* (J/mol)	ΔG_1 (kJ/mol)	ΔG_2 (kJ/mol)
288	24.9	12.9	182.3	122.0	-27.0	-21.7
298					-28.8	-22.9
308					-30.6	-24.1
318					-32.4	-25.3

*: values for the 288-298 K range.

Table 6 also shows positive entropy changes (ΔS_1 ; ΔS_2) for the adsorption process. The values for the first adsorption layer were fairly higher than for the second. For complex molecules such as cationic dyes it has been reported that the adsorption processes induces a higher degree of randomness in the systems; it means that the simplified view of the more ordered arrangement of the molecules on the surfaces is not appropriate for large molecules or for molecules such as diuron that can establish intermolecular interactions [41, 39].

3.5. Adsorption kinetics

Fig. 9a shows the adsorption of diuron onto the AF-850-2 activated carbon at 25°C and for different contact times and initial concentrations. Likewise, **Fig. 9b** illustrates the influence of temperature on the adsorption kinetics at an initial concentration of 64.7 $\mu\text{mol/L}$. In all cases most of diuron uptake occurred upon the first 20 h and beyond that time much slower adsorption was observed, up to plateau-like values. As can be seen, the adsorption rate increased with the initial concentration of diuron and temperature.

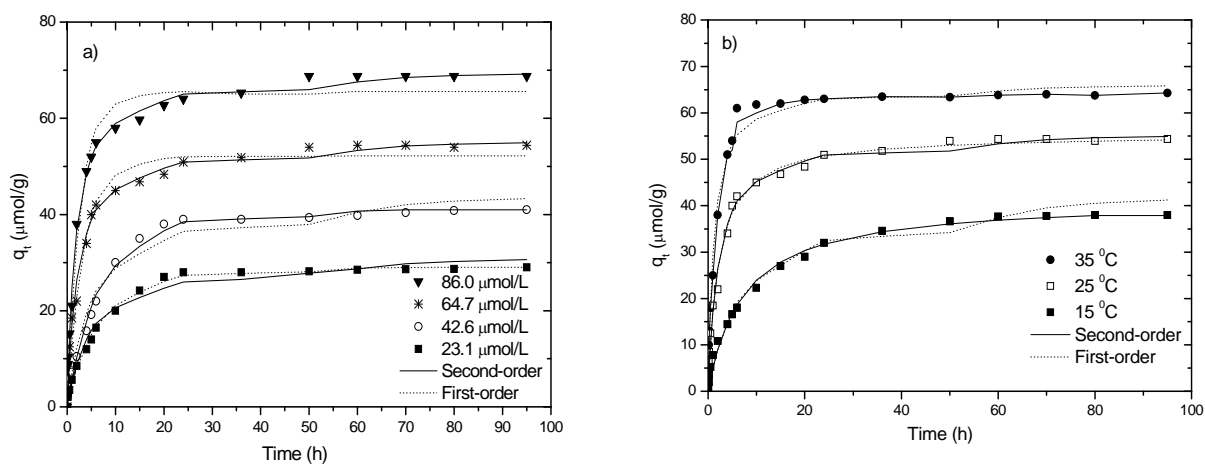


Fig 9 –Experimental kinetic data and fitting to the first and second-order kinetic model.

a) temperature = 25°C b) initial concentration = 64.7 μmol/L (AF-850-2 : 1g/L).

In order to investigate the adsorption mechanism two commonly used models (first-order and second-order) were tested to fit the experimental data. These models can be expressed by the equations:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad [11]$$

and

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad [12]$$

Where k_1 (min^{-1}) and k_2 ($\text{g}/\mu\text{mol} \cdot \text{min}$) are the first and second-order rate constants, respectively; q_e (mg/g) is the extrapolated uptake at equilibrium and q_t (mg/g) is the adsorbate uptake at t time (min^{-1}).

Tables 7 and 8 collect the values of the fitting parameters. The values of the coefficient obtained for the second-order kinetic equation are higher and this model provided better

reproduction of the experimental data (**Fig. 9**). Therefore, the second-order kinetic equation serves well to describe the kinetics of diuron adsorption onto the AC tested.

Table 7- Values of the fitting parameters to the first- and second-order kinetic models at different initial concentration of diuron ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

C_0 ($\mu\text{mol/L}$)	q_e (exp) ($\mu\text{mol/g}$)	Pseudo-first-order kinetic model			Pseudo-second-order kinetic model		
		q_e (teo) ($\mu\text{mol/g}$)	$k_1 \cdot 10^3$ (min^{-1})	R^2	q_e (teo) ($\mu\text{mol/g}$)	$k_2 \cdot 10^3$ ($\text{g}/\mu\text{mol} \cdot \text{min}$)	R^2
23.1	29.1	21.2	3.10	0.988	30.4	3.10	0.995
42.6	36.0	30.4	2.41	0.993	34.5	3.51	0.992
64.7	45.3	54.4	1.50	0.899	46.3	7.58	0.996
86.0	61.8	53.7	1.40	0.848	60.6	9.41	0.997

Table 8 - Values of the fitting parameters to the first- and second-order kinetic models at different temperature ($C_0 = 64.7\text{ }\mu\text{mol/L}$).

T ($^{\circ}\text{C}$)	q_e (exp) ($\mu\text{mol/g}$)	Pseudo-first-order kinetic model			Pseudo-second-order kinetic model		
		q_e (teo) ($\mu\text{mol/g}$)	$k_1 \cdot 10^3$ (min^{-1})	R^2	q_e (teo) ($\mu\text{mol/g}$)	$k_2 \cdot 10^3$ ($\text{g}/\mu\text{mol} \cdot \text{min}$)	R^2
15	34.5	30.4	0.31	0.846	33.3	2.80	0.997
25	45.3	54.4	1.50	0.899	46.3	7.58	0.996
35	60.0	42.8	2.70	0.835	58.3	13.50	0.995

Previous works in literature have ascribed the simple second-order kinetics to a major role of chemical interaction in adsorption, in spite of the lack of mechanistic description [47, 48].

From **Table 8** it can be observed that the adsorption rate constant of the second-order model decreased with increasing initial diuron concentration, which has also been reported for other adsorption systems [49, 50, 51, 52]. Moreover, it can be observed that the rate constant increases with temperature as well (Table 9). Fontecha-Cámara et al. [50] studied the kinetics of diuron adsorption from water on AC and AC fibre at temperatures between 25 and 40 $^{\circ}\text{C}$ and obtained second-order rate constants values between $0.49 \cdot 10^{-3}$ and $1.28 \cdot 10^{-3}\text{ g}/\mu\text{mol} \cdot \text{min}$ for the adsorption with activated carbon fibre ($d = 0.009\text{ mm}$) and powdered AC ($d = 0.03\text{ mm}$), whereas much lower values ($1.19 \cdot 10^{-6}$ a $4.20 \cdot 10^{-6}\text{ g}/\mu\text{mol} \cdot \text{min}$) were obtained for granular ACs ($d = 0.5\text{-}1.0\text{ mm}$). Deng et al. [53] investigated the kinetics of diuron adsorption from water on multiwalled carbon nanotubes at temperatures between 15 and 35 $^{\circ}\text{C}$ and obtained second-order rate constants values between $3.26 \cdot 10^{-3}\text{ g}/\mu\text{mol} \cdot \text{min}$ at 25 $^{\circ}\text{C}$. Rodríguez et al. [54] reported on the kinetics of

diuron adsorption from water on AC at temperatures 20 and 30 °C, giving second-order rate constants values between $1.67 \cdot 10^{-6}$ and $7.92 \cdot 10^{-6}$ g/ $\mu\text{mol}\cdot\text{min}$ for the adsorption with granular AC at pH=7. Therefore, the ACs prepared in the current work provide relatively high rate constants ($2.8\text{-}13.5 \cdot 10^{-3}$ g/ $\mu\text{mol}\cdot\text{min}$), similar to those of the reported for powdered activated carbons and nanotubes, in spite of their granular morphology. This behaviour can be ascribed to their unique core shell structure and the homogeneous distribution of macropores and channels, as indicated before. Similar results were found previously for granular grape seeds-based ACs obtained by chemical activation [49].

The apparent activation energy associated to the adsorption process, calculated from the second-order rate constants by the Arrhenius equation, was 37.6 kJ/mol ($R^2 = 0.999$), which is comparable to the values reported in the literature for the liquid phase adsorption of a variety of solutes. Thus, Al Bahri et al. [49] reported activation energy values of 27.7 kJ/mol for the adsorption of diuron on grape seeds ACs obtained by chemical activation. Cotoruelo et al. [41] estimated activation energy values around 22.0 kJ/mol for the adsorption of methylene blue on ACs derived from lignin. Aksu and Kabasakal [52] gave a lower value of 8.5 kJ/mol for the adsorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid from aqueous solution by granular activated carbon.

To learn more on the adsorption kinetics, the intraparticle diffusion model was checked. This, model gives rise to the following expression:

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad [13]$$

where k_i is the intraparticle rate constant ($\text{mol/g}\cdot\text{min}^{0.5}$) and C is a constant related with the thickness of the boundary layer. **Fig. 10** shows the fitting of the experimental data to that model. The curves show at least two regions with different slope, indicating that the diffusion process is not only controlled by intraparticle diffusion and it occurs through two consecutive stages. In the first stage most of the diuron uptake takes place and intraparticle diffusion can be considered as the prevailing rate-controlling step according to the negligible values of the C constante in all cases. In the second stage, i.e. approaching equilibrium, a plateau-like region is obtained.

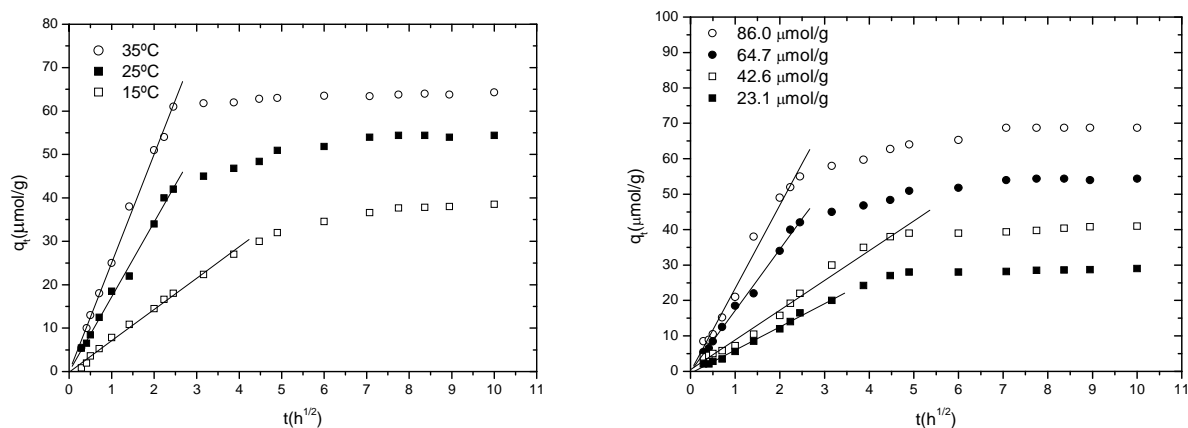


Fig 10 - Fitting of experimental data (dots) to intraparticle diffusion model (lines).

The fitting values of k_i and C for the first adsorption step are given in **Table 9**. The rate constant increases with the initial concentration of diuron and temperature. As above indicated the C values were negligible in all the cases, suggesting that intraparticle diffusion was the prevailing rate-controlling step during the first stage of adsorption. This result is in agreement with previous studies [41, 55, 56].

Table 9 – Values of the fitting parameters for the intraparticle diffusion model.

C_0 (μmol/L)	T (°C)	C (μmol/g)	k_i (μmol/g.h ^{0.5})	R^2
23.1	25	0.57	6.55	0.993
42.6	25	0.01	8.76	0.987
64.7	25	0.05	17.25	0.993
86.0	25	0.04	23.48	0.984
64.7	15	0.13	7.22	0.993
64.7	25	0.05	17.25	0.993
64.7	35	0.03	25.06	0.995

4. Conclusion

Microporous ACs with a rather low contribution of mesoporosity were obtained by CO₂-activation of grape seeds. Experimental results showed that the surface area, micropore volume and mesopore volume of the ACn increased with activation time and temperature, being this last the most important effect. The ACs yielded BET surface area values ranging from 380 to 714 m²/g. The optimum activation conditions in terms of surface area and pore volume development

were 850 °C and 120 min. The activated carbons maintained the granular morphology and showed a hollow core structure that favors the adsorption rate in liquid phase application.

Adsorption capacity at equilibrium was found to increase with temperature. In addition, some influence of temperature on the interactions between solute-adsorbate-adsorbent was also observed in the pattern of the isotherms within the low concentration range, with a shift from L-3 to S-3 type isotherms as temperature increased.

The equilibrium data were best represented by the GAB isotherm, yielding a maximum multilayer adsorption capacity of 380 $\mu\text{mol/g}$ at 45 °C. The thermodynamic analysis from the equilibrium data indicated endothermic physical adsorption for both the first and second layer.

The kinetics of diuron adsorption from water by the AC was studied at different temperatures and initial solute concentrations. Among the models checked to fit the adsorption kinetic data, the second-order rate equation enabled a better reproduction of the experimental results providing an apparent activation energy of 37.6 kJ/mol. The second-order rate constants calculated are only slightly lower than those reported in literature for powdered AC and AC fiber, and fairly higher than for granular AC, indicating the favored mass transfer associated to the physical structure of the AC related to that of the own grape-seed precursor. The application of the intraparticle diffusion model showed that this phenomenon was the prevailing rate-controlling step during the first stage of adsorption up to the near-equilibrium stage.

Reference

- [1]. Y.T. Hung, H.H. Lo, L.K. Wang, J.R. Taricska, K.H. Li. Granular activated carbon adsorption. [ed.] Y.T. Hung, N.K. Shammass L.K. Wang. Handbook of Environmental Engineering, Humana Press. 2005, Vol. 3.
- [2]. R.Taylor. Carbon blacks: production, properties and applications. [ed.] E.A. Heintz, F. Rodriguez-Reinoso H. Marsh. Introduction to Carbon Technologies, Universidad de Alicante. 1997. Pages. 167-210.
- [3]. C.P.Huang. Carbon Adsorption. [ed.] F. Ellerbusch P.N. Cheremisinoff. Handbook, second ed., Ann Arbor Sci. Pub., Inc. 1980, Times New Roman (Times CS). Pages. 244-245.

- [4]. M.C. Huang, C.H. Chou, H. Teng. Pore-size effects on activated carbon capacities for volatile organic compound adsorption. *AIChE Journal* 48. 2002, pages. 1804-1810.
- [5]. W. Yang, D. Wu, R. Fu. Porous structure and liquid-phase adsorption properties of activated carbon aerogels. *Applied Polymer Science* 106 . 2007, Pages. 2775-2779.
- [6]. T.J. Bandoz, C.O. Ania. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. *Interface Science and Technology* . 2007, Vol. 7, Pages. 159-229.
- [7]. B.S. Girgis, S.S. Yunis, A.M. Soliman. *Mater. Lett.* 2002, 57, pag. 164.
- [8]. D. Savova, E. Apak, E. Ekinci, F. Yardim, N. Petrov, T. Budinova, M. Razvigorova, V. Minkova. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass and Bioenergy*. 2001, Pages. 21.133-142.
- [9]. H.M. Mozammel, O. Masahiro, S.C. Bhattacharya. Activated charcoal from coconut shell using ZnCl_2 activation. *Biomass Bioenergy* 22. 2002, Pages. 397-400.
- [10]. M. Sekar, V. Sakthi, S. Rengaraj. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *J. Colloid Interface Sci.* 2004. Pages. 307-313.
- [11]. M. Al Bahri, Mostafa Stitou, Eduardo M. Cuerda-Correa, María F. Alexandre-Franco, Carmen Fernández-González, Antonio Macías-García, Vicente Gómez-Serrano. Preparation of Micro- and Mesoporous Activated Carbons from Olive-Tree Wood by Physical and Chemical Activation. *International Review of Chemical Engineering (I.RE.CH.E.)*. July de 2011, Vol. 3, 4.
- [12]. A. Débora. S. Maia, K. Sapag, J.P. Toso, R.H. López, D.C.S. Azevedo, C.L.C. Jr, G. Zgrablich. Characterization of activated carbons from peach stones through the mixed geometry model. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. Pages. 134. 181–188.
- [13]. I. Gniot, P. Kirszenstejn, M. Kozłowski. Oxidative dehydrogenation of isobutane using modified activated carbons as catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2009. Pages. 362. 67–74.
- [14]. M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano. Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide. *s.l. : Applied Surface Science* , 2006. Pages. 5980–5983. Vol. 252.

- [15]. K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis. *Carbon*. 1994, Vol. 32. Pages. 693-702.
- [16]. M. Al Bahri, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez. Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water. *Chemical Engineering Journal*. 2012, Vol. 203, Pages. 348–356.
- [17]. H. Benaddi, D. Legras, J.N. Rouzaud, F. Beguin. Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid. *Carbon* . 1998, Vol. 36. Pages. 306-309.
- [18]. S.G.J. Heijman, R. Hopman. Activated carbon filtration in drinking water production: model prediction and new concepts. *Colloids Surf.* 199, Vol. 151. Pages. 303-310.
- [19]. D. Mohan, K.P. Singh, V.K. Singh. Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts -a case study. *J. Hazard. Mater.* 2008, Vol. 152, Pages. 1045-1053.
- [20]. S. Giacomazzi, N. Cochet. Environmental impact of diuron transformation. *Chemosphere*. 2004, Vol. 56, Pages. 1021-1032.
- [21]. M.J. Farre, X. Domenech, J. Peral. Combined photo-Fenton and biological treatment for diuron and linuron removal from water containing humic acid. *J.Hazard. Mater.* 2007, Pages. 147.167-174.
- [22]. S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter. Photocatalysis with solar energy at a pilot plant scale: an overview. *Appl. Catal. B. Environmental*. 2002. Pages. 37. 1–15.
- [23]. S. Malato, J. Blanco, J. Cáceres, A.R. Fernández-Alba, A. Agüera, A. Rodríguez. Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy . *catal.* 2002. Pages. 76.209-220.
- [24]. F.J. Benitez, F.J. Real, J.L. Acero, C. Garcia, E.M. Llanos. Kinetics of phenylurea herbicides oxidation by Fenton and photo-Fenton processes. *J. Chem. Technol Biotechnol.* 2007. Pages. 82. 65-73.
- [25]. K.V. Thomas, M. McHugh, M. Waldock. Antifouling paint booster biocides in UK coastal waters: input, occurrence and environmental fate. *Sci. Total Environ.* 2002, Pages. 293. 117–127.

- [26]. M.J. Farre, S. Brosillon, X. Domenech, J. Peral. Evaluation of the intermediates generated during the degradation of diuron and linuron herbicides by the photo-Fenton reaction. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2007. Pages. 189.
- [27]. M. Maldonado, S. Malato, L.A. Perez-Estrada, W. Gernjak, I. Oller, X. Domenech, J. Peral. Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor. *Hazard. Mater.* 2006, Pages. 138. 363-369.
- [28]. M.J. Farre, M.I. Franch, S. Malato, J.A. Ayllón, J. Peral, X. Domenech. Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation. *Chemosphere.* 2005. Pages. 58.1127–1133.
- [29]. L. Calvo, M. A. Gilarranz, J.A. Casas, A. F. Mohedano, J.J. Rodriguez. Denitrification of Water with Activated Carbon-Supported Metallic Catalysts. *Eng. Chem.* 49. 2010. Pages 5603-5609.
- [30]. M. Al Bahri, L. Calvo, A.M. Polo, M.A. Gilarranz, A.F. Mohedano, J.J. Rodriguez. Identification of by-products and toxicity assessment in aqueous-phase hydrodechlorination of diuron with palladium on activated carbon catalysts. *Chemosphere.* 2013. Vol. 91. Pages. 1317-1323
- [31]. B.C. Lippens, J.H. de Boer. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *J. Catal.* 1965, Vol. 4. Pages. 319–325.
- [32]. Z. Ryu, J. Zheng, M. Wang, B. Zhang. Characterization of pore size distributions on carbonaceous adsorbents by DFT. *Carbon.* 1999, Vol. 37. Pages. 1257–1264.
- [33]. Lua, A. C. and J. Guo. Activated Carbon Prepared from Oil palm Stone by One-step CO₂ Activation for Gaseous Pollutant Removal. 200. Pages. 1089. Vol. 38.
- [34]. Kunbin Yang, Jinhui Peng, Hongying Xi, Libo Zhang, C.Srinivasakannan c, Shenghui Guo. Textural characteristics of activated carbon by single step CO₂ activation from coconut shells. s.l. : Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers , 2010. Pages. 367-372. Vol. 41.
- [35]. C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith. Studies in adsorption part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. s.l. : J. Chem. Soc, 1960. Pages. 3973-3993.

- [36]. M.A. Fontecha-Camara, M.V. Lopez-Ramon, M.A. Alvarez-Merino, C. Moreno-Castilla,. Temperature Dependence of Herbicide Adsorption from Aqueous Solutions on Activated Carbon Fiber and Cloth. s.l. : Langmuir, 2006a. Pages. 9586-9590. Vol. 22.
- [37]. O. Bouras, J.C. Bollinger, M. Baudu, H. Khalaf. Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. s.l. : Appl, Clay Sci, 2007. pages. 240-250. Vol. 37.
- [38]. M.A. Fontecha-Camara, M.V. Lopez-Ramon, M.A. Alvarez-Merino, C. Moreno-Castilla. About the endothermic nature of the adsorption of the herbicide diuron from aqueous solutions on activated carbon fiber. s.l. : Carbon, 2006b. Pages. 2335–2338. Vol. 44.
- [39]. M. Al Bahri, Luisa Calvo, Jesús Lemus, Miguel A. Gilarranz ↑, José Palomar, Juan J. Rodriguez. Mechanistic understanding of the behavior of diuron in the adsorption from water onto activated carbon. s.l. : Chemical Engineering Journal, 2012. Pages. 346–354. Vols. 198–199.
- [40]. C. Valenzuela-Calahorro, E. Cuerda-Correa, A. Navarrete-Guijosa, E. Gonzalez Pradas. Application of a Single Model to Study the Adsorption Kinetics of Prednisolone on Six Carbonaceous Materials. s.l. : Journal of Colloid and Interface Science, 2002. Pages. 33-40. Vol. 248.
- [41]. L. M. Cotoruelo, María D. Marqués, José Rodríguez-Mirasol, Juan J. Rodríguez, Tomás Cordero. Cationic dyes removal by multilayer adsorption on activated carbons from lignin. s.l. : J. Porous Mater, 2011. Pages. 693-702. Vol. 18.
- [42]. A. Kilislioglu, B. Bilgin. Thermodynamic and kinetic investigation of uranium adsorption on amberlite IR-118H resin. Appl. Radiat. Isotopes. 2003, Vol. 58, Pages. 155-160.
- [43]. M.U. Dural, L. Cavasa, S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from Posidonia oceanica (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. Chemical Engineering Journal. 2011, Vol. 168, Pages. 77-85.
- [44]. R. Bhaumik, N. K. Mondal, B. Das , P. Roy, K. C. Pal, C. Das. Eggshell Powder as an Adsorbent for Removal of Fluoride from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. E-Journal of Chemistry. 2012, Pages. 9(3).1457-1480.
- [45]. T.W. Weber, R.K. Chakravorti. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. AIChE J. 1974, Vol. 20, Pages. 228–238.

- [46]. J.M. Smith. Chemical Engineering Kinetics. McGraw Hill Int. 1981.
- [47]. K.M. Doke, A. Chavan, R. Nalawade, E.M. Khan. Kinetics and Equilibrium Isotherm for adsorption of Basic Blue 9 Dye onto Activated Charcoal prepared from Bhagar Seed Husk. *J. Mater. Environ. Sci.* 2013, Vol. 4, 3. Pages. 374-383.
- [48]. R. Slimani, A. Anouzla, Y. Abrouki, Y. Ramli, S. El Antri, R. Mamouni, S. Lazar, M. El Haddad. Removal of a Cationic Dye -Methylene Blue- from Aqueous Media by the Use of Animal Bone Meal as a New Low Cost Adsorbent. *Journal of Materials and Environmental Science.* 2011, Pages. 2.77-87.
- [49]. M. Al Bahri, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez. Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water. *s.l. : Chemical Engineering Journal*, 2012b. Pages. 348–356. Vol. 203.
- [50]. M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, L.M. Pastrana-Martínez, C. Moreno-Castilla. Kinetics of diuron and amitrole adsorption from aqueous solution on activated carbons. *s.l. : J. Hazard. Mater*, 2008. Pages. 472-477. Vol. 156.
- [51]. X. Yang, B. Al Duri. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *s.l. : J. Colloid Interface Sci*, 2005. Pages. 25-34. Vol. 287.
- [52]. K. Aksu, E. Kabasakal. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. *s.l. : Sep. Purif. Technol*, 2004. Pages. 223-240. Vol. 35.
- [53]. J. Deng, Y. Sha , N. Go, Y. Deng , C. Tan, S. Zhou, X. Hu. Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents for removal of herbicide diuron from aqueous solution. *s.l. : Chemical Engineering Journal*, 2012. Pages. 339–347. Vols. 193-194.
- [54]. A. Rodríguez, J. García, J.L. Sotelo, G. Ovejero, M. Mestanza. Removal of the pesticides diuron and carbofuran in aqueous solutions by activated carbon. *s.l. : Journal Fresenius Environmental Bulletin*, 2009. Pages. 2093-2101. Vol. 18. 11.
- [55]. R. Navarrete-Casas, A. Navarrete-Guijosa, C. Valenzuela-Calahorra, J.D. Lopez-Gonzalez, A. Garcia-Rodriguez. Study of lithium ion exchange by two synthetic zeolites: Kinetics and equilibrium. *J. Colloid Interface Sci.* 2007, Pages. 306. 345-53.

[56]. L. Li, S. Liu, T. Zhu. Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of Rhodamine. J. Environ. Sci. 2010, Pages. 22.1273-1280.

Paper II

Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water.

ACTIVATED CARBON FROM GRAPE SEEDS UPON CHEMICAL ACTIVATION WITH PHOSPHORIC ACID: APPLICATION TO THE ADSORPTION OF DIURON FROM WATER

M. Al Bahri, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez

Chemical Engineering Journal 203 (2012) 348–356

Abstract

The preparation of activated carbon from grape seeds was studied by chemical activation with phosphoric acid. Grape seeds were pretreated with sulfuric acid to improve wettability and impregnated at different grape seed to phosphoric acid ratios (1:1–1:4). The impregnated grape seeds were carbonized in a static horizontal furnace at temperatures between 350 and 550 °C. Microporous activated carbons with some contribution of mesoporosity were obtained. The best results in terms of surface area (1139 m²/g) and mesopore volume (0.24 cm³/g) development were observed for a grape seeds to phosphoric acid ratio of 1:3 and a carbonization temperature of 500 °C. The activated carbon prepared shows granular morphology and an egg shell structure that favors application in liquid phase. The activated carbon was tested in the adsorption of diuron from aqueous phase. The adsorption rate was measured within the temperature range of 15–45 °C. First and second order rate equations and intraparticle diffusion model were checked to fit the kinetic data.

1. Introduction

Activated carbon (AC) is a carbonaceous material that possesses a highly developed porosity and as a result of it is commonly used in a wide range of applications, including the removal of pollutants by adsorption from liquid or gas phase. A thorough and extended review on the use of activated carbon in liquid-phase adsorption has been published by Radovic et al. [1].

The choice of the starting material for the preparation of activated carbons (ACs) depends on availability, cost and purity; the manufacturing process and intended application of the product are important considerations as well. The precursors used for the production of ACs are materials rich in carbon, such as coal, lignite and wood, among others.

Although coal is a commonly used precursor, agricultural wastes are in certain conditions a better choice [2]. A variety of agricultural by-products such as coconut shell [3,4], sorghum grain [5], coffee bean husks [6], rubber wood sawdust [7], chestnut wood [8] and fruit stones [9], have been reported to be suitable precursors for AC due to their high carbon and low ash contents. Agricultural wastes are considered to be a very important feedstock since they are renewable sources and low cost materials [10]. Thus, grape seeds represent up to 15% of the solid wastes from the wine industry. Grape seeds are mostly burnt as fuel and in some extent used for cattle feed, despite of the fact that they are the source of oil for human consumption [11-12], this application being so far minority. Though the use of grape seeds for the preparation of ACs shows relatively few references for both physical and chemical activation [13-17], it is a starting material with an interesting potential owing to its granular morphology and its ready availability in various countries, from winery works. The morphology of the precursor is of paramount importance when the preparation of granular AC is intended. This type of AC is much appreciated due to easy handling and low head loss. In this sense, grape seed can provide a good balance between these characteristics and other such as diffusion rate, due to its size and preferential distribution of the lignocellulosic material in the periphery of the seed.

AC can be prepared by the so-called physical and chemical activation methods. In the second carbonization and activation of a precursor material occur simultaneously in the presence of dehydrating agents (H_3PO_4 , ZnCl_2 , H_2SO_4 , and KOH) at temperatures ranging between 350 and 800 °C. The advantages of chemical activation are low energy cost, since it usually takes place at a temperature lower than that used in physical activation, and high yields [18]. Chemical activation also leads to a better development of porous structure from some starting materials. Phosphoric acid has become the most common chemical activating agent due to its ability to provide activated

carbons with well developed porosity from a wide variety of starting materials, lower environmental and toxicological constrains when compared to ZnCl_2 and low working temperature in comparison to KOH activation. The most important variables affecting porosity development are the activating agent to precursor ratio and the activation temperature [19–22].

The high surface area and the surface chemistry of the ACs allow them to be used in a wide variety of industrial applications, some of the most important dealing with the environmental field and, particularly, with water treatment [1,23,24]. Adsorption with AC is most commonly oriented toward the removal of species which are recognized as toxic pollutants. In this sense, there is a growing interest in the treatment of supply water polluted as a result of agricultural activities. Herbicides such as diuron have been detected in surface and ground waters at levels that exceed the health-based standards. Diuron (3-[3,4-(dichlorophenyl)- 1,1dimethylurea]) a substituted-urea herbicide, has been widely used since the 1950s to control a variety of annual and perennial broadleaf and grassy weeds, as well as mosses. It has been also used on non-crop areas such as roads, garden paths and railway lines and on many agricultural crops such as fruit, cotton, sugar cane, alfalfa and wheat [25]. Its presence in water has to be carefully controlled since it was designated as persistent organic pollutant in EU legislation [26–29]. Among the techniques proposed for the removal of diuron and other phenylurea herbicides from water are biological methods, advanced oxidation processes and hydrodechlorination [30]. Adsorption represents a fairly competitive solution in terms of cost and efficiency for the treatment of supply waters.

The aim of this work is to study the feasibility of the preparation of granular AC from grape seeds using chemical activation with phosphoric acid. The potential of the ACs prepared is evaluated in the adsorption of diuron from water. Equilibrium kinetics is considered to assess the balance achieved between diffusion conditions, textural properties and morphology.

2. Materials and methods

2.1. Preparation of activated carbon

Grape seeds (GSs) were received from Alcoholera de la Rioja, Ebro y Duero S.A. (Cenicero, Spain). The characterization of the GS is shown in **Table 1**. Pretreated grape seeds (PGSs) were prepared from air-dried GS by treatment with 5% (vol) sulfuric acid for 24 h in order to remove oils and improve wettability. Then, they were rinsed with water until neutrality and absence of sulfate in the liquid, dried overnight at 120 °C and stored for AC preparation.

Chemical activation was carried out using phosphoric acid as activating agent. Samples of 25 g of PGS were impregnated with 100 mL of 7.7 M phosphoric acid solution at 85 °C for 2 h under stirring. After impregnation the samples were dried overnight at 120 °C. Carbonization of impregnated samples was carried out in a static horizontal furnace (4.8 cm i.d., 50 cm length) at temperatures ranging between 350 and 550 °C under a continuous 100 mL/min N₂ flow. The activation temperature was reached at 10 °C /min heating rate and maintained for 2 h. The AC samples were cooled under N₂ flow and washed with water under reflux for 24 h. The nomenclature for the activated carbons prepared is summarized in **Table 2**.

Table 1. Proximate and elemental analyses of grape seeds (% dry basis).

Moisture	6.5
Volatile matter	67.4
Ash	1.6
C	56.5
H	7.2
N	2.0
S	0.3

Table 2. Nomenclature for the activated carbons prepared.

Sample	H₃PO₄:PGS ratio	Activation temperature (°C)
AC-1-500	1:1	500
AC-2-500	2:1	500
AC-3-500	3:1	500
AC-4-500	4:1	500
AC-3-350	3:1	350
AC-3-400	3:1	400
AC-3-450	3:1	450
AC-3-500	3:1	500
AC-3-550	3:1	550

2.2. Characterization of samples

Moisture, volatile matter and ash content of GS were determined by thermogravimetric analysis (TGA) at final temperatures of 105, 850 and 650 °C, respectively, using a Mettler Toledo apparatus (TGA/SDTA851°). A ramp of temperature of 10 °C/min was used. Moisture and volatile

content were measured under continuous nitrogen flow of 60 N mL/min, whereas an equivalent air flow was used for ash content determination. Elemental analysis of GS was performed in a LECO Model CHNS-932 apparatus.

The porous structure of ACs was determined from N₂ adsorption–desorption isotherms at 77 K. The N₂ isotherms were obtained in a Quantachrome Autosorb-1 apparatus after outgassing the samples at 523 K and 10⁻³ Torr. The surface area was calculated by the BET equation within the 0.05–0.30 relative pressure range. The micropore volume (V_{micro}) and the external or nonmicroporous surface area (A_{ext}) were obtained by the *t* method. The difference between the volume of N₂ adsorbed at 0.95 relative pressure (calculated as liquid) and the micropore volume was taken as the mesopore volume (V_{meso}). Mercury porosimetry measurements were also accomplished using a Carlo ErbaPorosimeter 4000 which allows covering the pore range between 3.7 and 100 nm. Scanning electron microscopy (SEM) was performed in a Hitachi S-3000 N apparatus to study the morphology of the GC and ACs. FTIR spectra of the ACs were obtained in the 400–4000 cm⁻¹ range using a Perkin–Elmer 1720 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer by the KBr pellet technique (1.0 mg of AC per 900 mg KBr, resolution 4 cm⁻¹, 250 scans). The amount of oxygen surface groups of the ACs was determined by temperature programmed desorption (TPD), heating 0.1 g of the AC sample up to 1000 °C in a vertical quartz tube under continuous N₂ flow of 1 N L/min at a heating rate of 10 °C/min. The evolved amounts of CO and CO₂ were analyzed by means of a non-dispersive infrared absorption analyzer (Siemens, model Ultramat 22).

2.3. Adsorption runs

Kinetic experiments were performed in a first series of runs where AC samples were contacted at 25 °C with aliquots of diuron aqueous solution of different starting concentrations (24.1–141.7 µmol/L). In a second series ACs (50 mg) were contacted at different temperatures (15–45 °C) with aliquots of diuron aqueous solution with a starting concentration of 65.7 µmol/L. The concentration of diuron in the aqueous phase was determined upon different contact times through UV spectroscopy (Shimadzu UV-1603) at 254 nm, after filtration of the sample. All the adsorption experiments were carried out in stoppered high-density polyethylene bottles shaken in a thermostatic orbital incubator at 150 rpm equivalent stirring velocity. Blanks were performed under the same conditions without AC.

3. Results and discussion

3.1. Chemical activation with phosphoric acid

Table 3 shows the yield and porous structure of the ACs prepared varying the activation temperature and the phosphoric acid to precursor ratio. The former did not show a relevant effect on the yield within the range tested (350–550 °C), a slight monotonical decrease being observed at increasing activation temperature. However, this variable exhibited a significant influence on the porous structure of the activated carbon. A substantial increase of the BET surface area with the activation temperature was observed up to around 450 °C followed by a plateau-like maximum within 450–500 °C region and a further decrease at 550 °C. **Fig. 1** shows the different patterns of the N₂ adsorption–desorption isotherms of the activated carbons obtained at different temperatures. The activated carbons prepared at 350 and 450 °C yielded type I isotherms, corresponding to a predominantly microporous structure. Whereas for the rest of the ACs, prepared at higher temperatures, the isotherms turned to type II with a predominant contribution of microporosity but a significant development of mesoporosity.

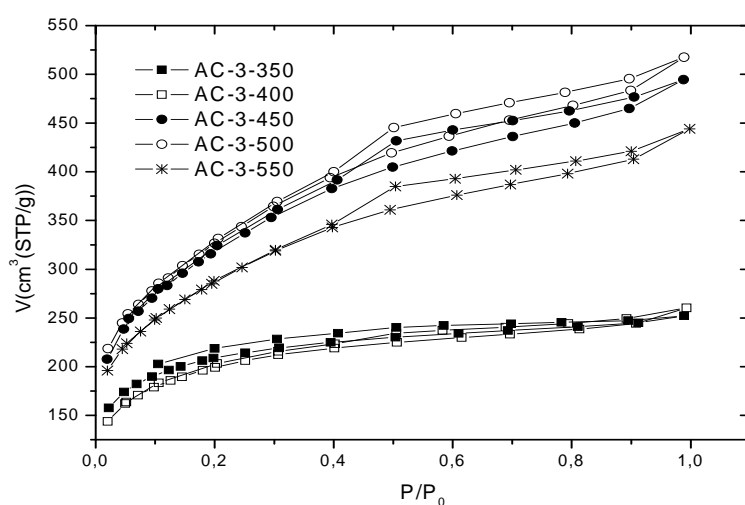


Fig. 1. 77 K N₂ adsorption–desorption isotherms of the ACs obtained at different carbonization temperature for a H₃PO₄ to PGS ratio of 3:1.

Thus, the BET and external surface areas as well as the pore volumes increased notably with temperature within the 350–450 °C range (**Table 3**). The development of porosity with temperature was especially significant in the mesopore range, giving rise to external or non-microporous area values representing almost 25% of the total or BET surface area at 450 °C activation temperature. Corcho-Corral et al. [20] have also reported that the use of temperatures

above 500 °C in the activation of biomass residues such as vine shoots with phosphoric acid leads to an intensification of the changes in the structure and surface functional groups, whereas Gonzalez-Serrano et al. [22] found a maximum development of porosity at activation temperatures around 450 °C for lignin based ACs. On the contrary, in the activation of polymeric fibers with phosphoric acid a decrease in the development of surface area was observed at activation temperatures above 400 °C [31].

Table 3. Yield and porous structure of the activated carbons prepared.

Sample	Total yield (%, PGS basis)	Porous structure					
		S_{BET}	A_{ext}	V_{meso}	V_{micro}	$V_{\text{meso-MP}}$	$V_{\text{Macro-MP}}$
		(m^2/g)	(m^2/g)	(cm^3/g)	(cm^3/g)	(cm^3/g)	(cm^3/g)
AC-3-350	52	677	73	0.06	0.30	0.20	0.41
AC-3-400	51	657	98	0.09	0.28	0.25	0.20
AC-3-450	50	1111	258	0.23	0.48	0.33	0.50
AC-3-500	50	1139	269	0.24	0.49	0.32	0.55
AC-3-550	48	982	178	0.15	0.47	0.31	0.49
AC-1-500	57	926	147	0.12	0.41	0.16	0.44
AC-2-500	56	957	215	0.19	0.54	0.22	0.24
AC-3-500	50	1139	269	0.24	0.49	0.32	0.55
AC-4-500	48	1026	202	0.18	0.51	0.30	0.22

The pore size distribution of the samples within the micropore and narrow mesopore range was evaluated by the density functional theory (DFT) method using medium regularization [32]. As it can be seen in **Fig. 2**, increasing the activation temperature led to a progressively widening pore size distribution, up to 450 °C. At 550 °C a slight decrease of the pore volume within the 1–2 nm range and an increase of the relative contribution of narrow micropores were observed, with a higher heterogeneity in the micropore range.

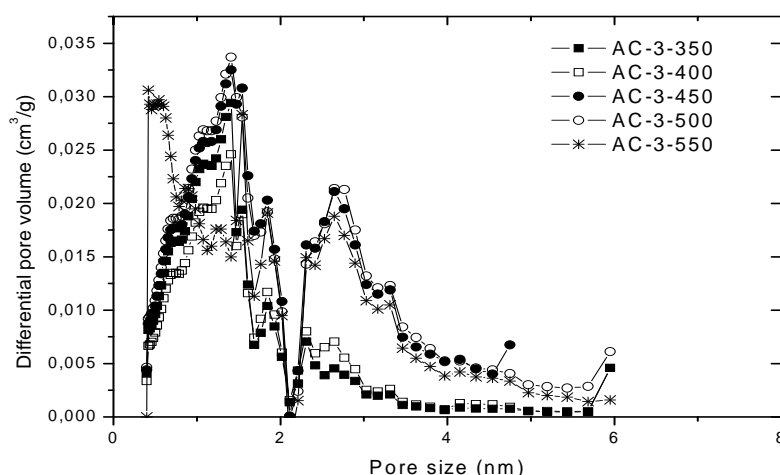


Fig. 2. Pore size distribution of the ACs obtained at different carbonization temperatures for a H_3PO_4 to PGS ratio of 3:1.

Looking at these results commented above, an activation temperature of 500 °C was selected as the most suitable for the preparation of ACs with potential application in liquid phase adsorption due to the superior development of mesoporosity and external area.

The mass ratio of phosphoric acid to PGS showed a significant effect on the activation yield, which decreased from 57% to 48% when that ratio was increased from 1 to 4 (**Table 3**). Phosphoric acid reacts with the char and volatile matter and diffuses quickly to the outer part of the particles during the activation process. Therefore, at higher phosphoric acid to PGS ratios the gasification of surface carbon atoms becomes predominant and leads to a decrease of carbon yield [33].

The surface area increased with the phosphoric acid to PGS ratio up to a value of 3:1 of that ratio (**Table 3**). The pore size distribution (**Fig. 4**) showed also some significant changes. All the ACs prepared at different phosphoric acid to PGS ratios showed a type II nitrogen adsorption isotherm (**Fig. 3**) corresponding to predominantly microporous solids with a significant contribution of mesoporosity. However, as the impregnation ratio is increased from 1:1 to 3:1 the knee of the isotherm widened indicating a considerable widening of the porous structure of the resulting ACs, with a higher contribution of mesoporosity. The mesopore development induced by phosphoric acid has also been reported by other authors at high activating agent to precursor ratios [21-22,34-35]. A ratio of 3 provided optimum results in terms of surface area ($1139 \text{ m}^2/\text{g}$), external or non-microporous area ($269 \text{ m}^2/\text{g}$), mesopore volume obtained by means of both N_2 isotherms ($0.24 \text{ cm}^3/\text{g}$) and mercury porosimetry ($0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$) and macropore volume ($0.55 \text{ cm}^3/\text{g}$).

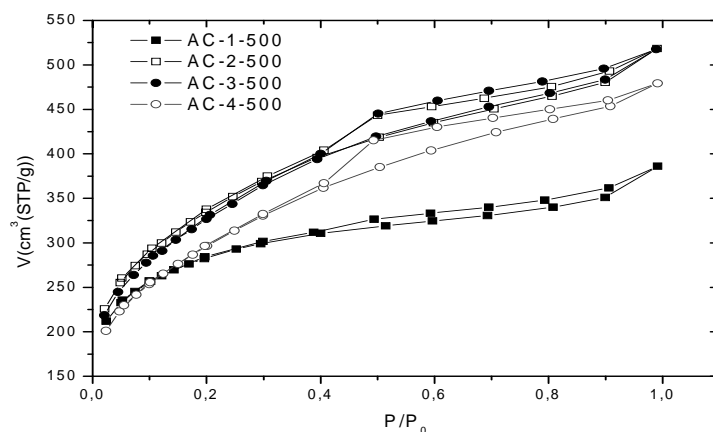


Fig. 3. 77 K N₂ adsorption–desorption isotherms of the ACs obtained at different H₃PO₄ to PGS ratios for a carbonization temperature of 500 °C.

Fig. 4 also shows that the ACs obtained with a phosphoric acid to PGS ratio from 1 to 3 have the same microporous structure with an important mesopore contribution. A further increase in the phosphoric acid to PGS ratio up to 4 led to an AC with a mesoporous structure equivalent to that obtained with ratios of 2 and 3, but also to a substantial change in the distribution of micropores, with a predominant pore width around 0.42 nm showing the presence of ultramicropores. The results suggest that due to the excess of phosphoric acid can lead to the formation of surface groups located in the mouths of the pores, leading to the determination of narrower pores through N₂ adsorption–desorption technique.

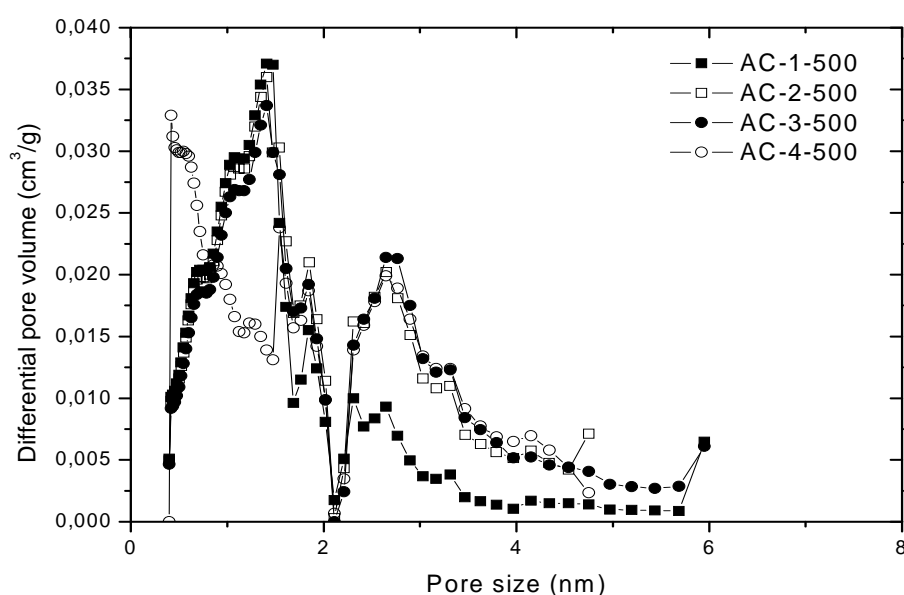


Fig. 4. Pore size distribution for the ACs obtained at different H_3PO_4 to PGS ratios for a carbonization temperature of 500 °C.

Fig. 5 shows the FTIR spectra of the AC prepared. The increase in carbonization temperature up to 500 °C and in phosphoric acid to PGS ratio up to a value of 3:1 led to an important increase in all the absorption bands, indicating a higher contribution of oxygen surface groups. The most significant bands observed are those in the 3600-2800, 1600-1400 and 1300-900 cm^{-1} ranges. According to Gomez-Serrano et al. [36], the bands at around 3300 and 3250 cm^{-1} are ascribable to vibrations of hydroxyl groups, whereas the position of the band for nonbonded alcohols, phenols and carboxylic acids is usually around 3500 cm^{-1} . Likewise, the absorption band for CAH vibrations can be observed in the 3000-2800 cm^{-1} range. The bands between 1600 and 1400 cm^{-1} are usually ascribed to C=C vibrations, although some overlapping can be found with δ (O-H) around 1450 cm^{-1} . Finally, the region between 1350 and 900 cm^{-1} is related to C-O and C=O vibrations.

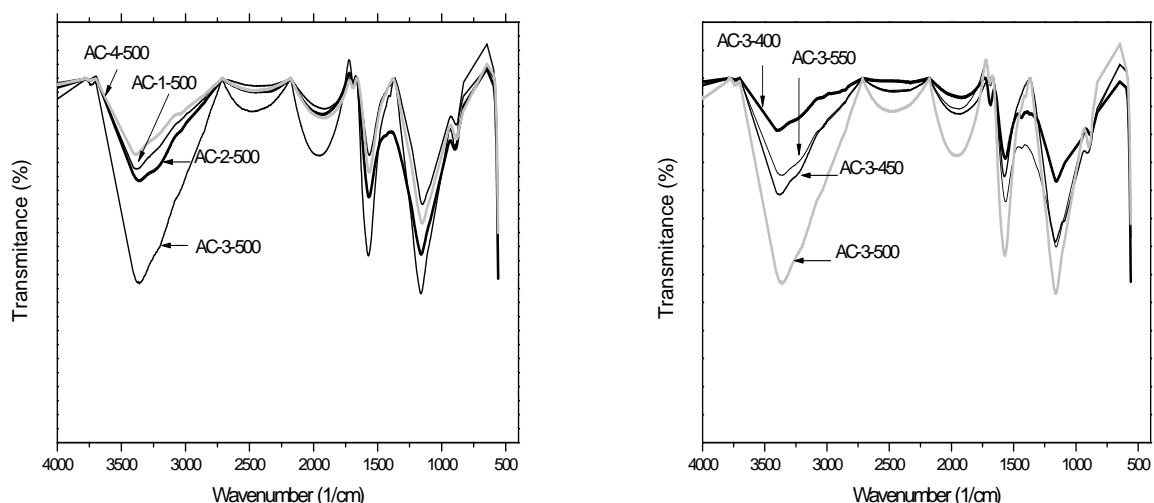


Fig. 5. FTIR spectra for the activated carbons prepared.

To obtain more detailed information on the oxygen surface groups of the ACs prepared, TPD experiments were carried out for sample AC-3-500. The thermal decomposition of these groups releases CO and CO₂ at different temperatures depending of their nature, as it has been extensively described in literature [37, 38]. In general, the overall amount of CO evolved from the ACs was always higher than the CO₂ evolved. The CO₂ releasing curves show a significant contribution of carboxylic acids and a lower presence of lactones and carboxylic anhydrides (**Fig. 6**). Carboxylic acids eliminated as CO₂ usually appear between 200 and 240 °C, while lactones and carboxylic anhydrides are desorbed at higher temperatures. Those peaks are generally centered at 240-370 °C and 410-480 °C, respectively. In the case of the oxygen surface groups evolved as CO, it is relevant the majority presence of phenols and carbonyls. CO desorption takes place at higher temperatures than CO₂. Thus, the desorption of carboxylic anhydride groups is assigned to temperatures between 400 and 560 °C, phenols above 600 °C, carbonyls at 720-810 °C, and quinines at about 850 °C.

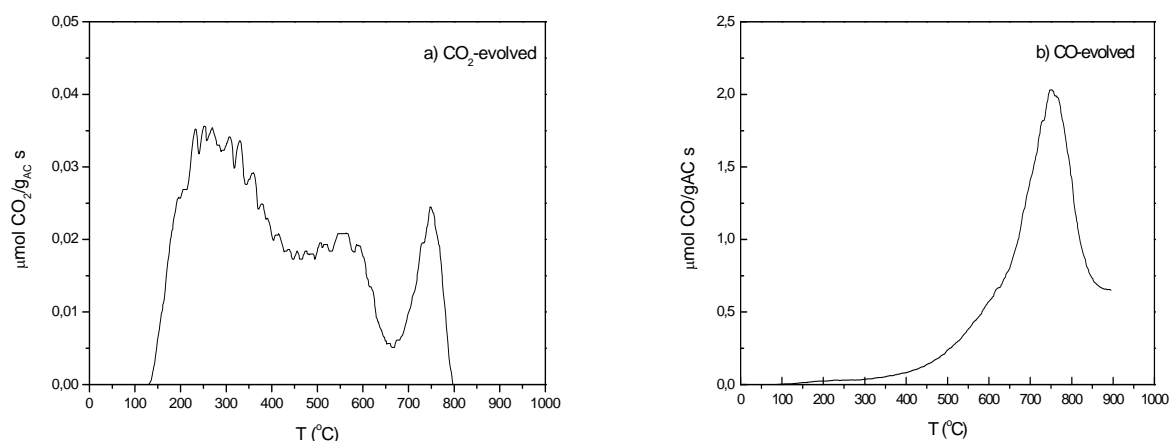


Fig. 6. CO_2 and CO TPD profiles for the sample AC-3-500.

3.2. Morphology

The morphology of ACs was examined by SEM. The micrograph in **Fig. 7a** shows that the chemical activation provided ACs with a granular morphology, maintaining essentially the shape of the starting material. This is relevant for liquid phase applications since it can provide a reduction in head loss. The SEM images of crushed ACs (**Fig. 7b**) show that they have an egg shell like structure with a wall thickness between 200 and 300 μm . Therefore, the path for diffusion within the activated carbon matrix is rather short, in spite of the granular morphology with mean diameters of 3–4 mm. Such structure makes them interesting candidates for some specific applications such as catalytic supports and adsorbents for liquid phase. In **Fig. 7c** and b, it can also be observed that the ACs particles have a homogeneous distribution of channels and macropores that can provide diffusion paths toward the inner material, where most of the surface is located.

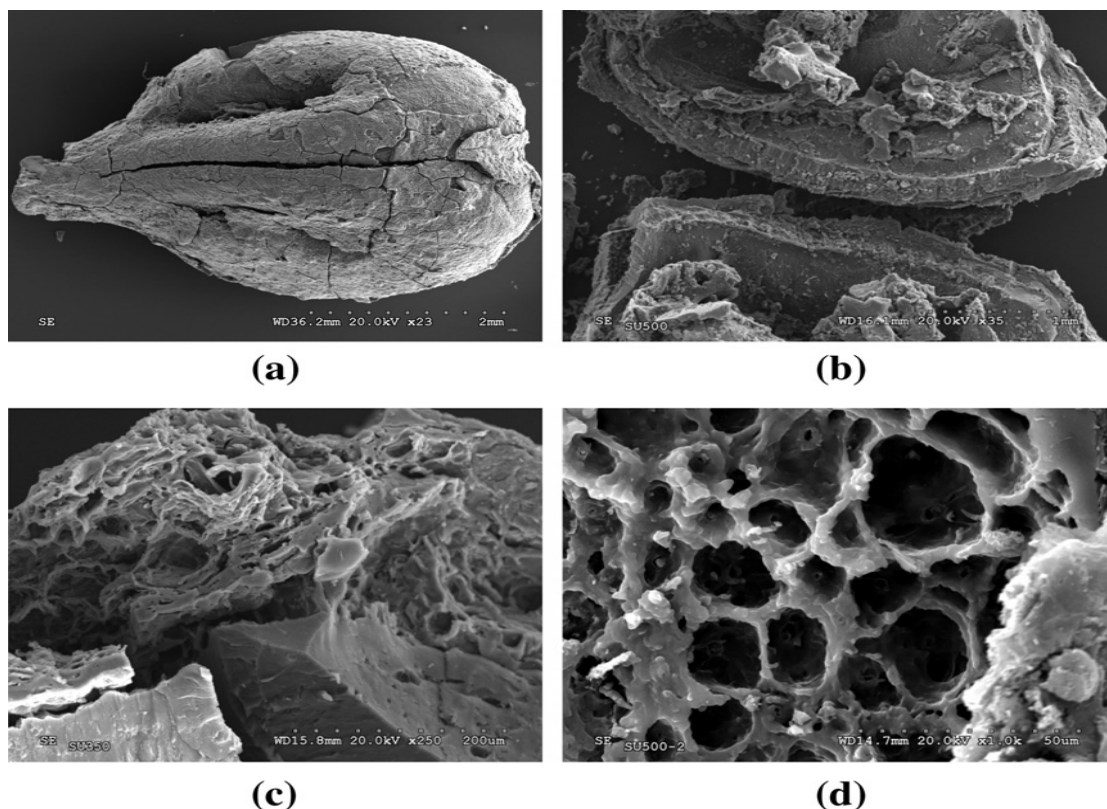


Fig. 7. SEM images of (a) AC-3-500 and (b, c, d) crushed AC-3-500.

3.3. Liquid-phase adsorption kinetics

In order to assess the enhanced mass transfer properties associated to the morphology and porous structure of the ACs prepared, adsorption kinetic runs were conducted in liquid phase. The sample AC-3-500 was selected for studying of the adsorption of diuron from water due to its high surface area and the important contribution of mesoporosity, which is an important feature for liquid phase adsorption. **Fig. 6a** shows the results from the kinetic experiments at 25 °C and different initial concentrations of diuron. Likewise, **Fig. 8b** illustrates the influence of temperature on diuron adsorption kinetics at an initial concentration of 65.7 $\mu\text{mol/L}$. In all the kinetic runs most of diuron uptake occurred upon the first 8 h and beyond that time much slower adsorption was observed leading to asymptotic behavior. As can be seen, the adsorption rate increased with the initial concentration of diuron and temperature.

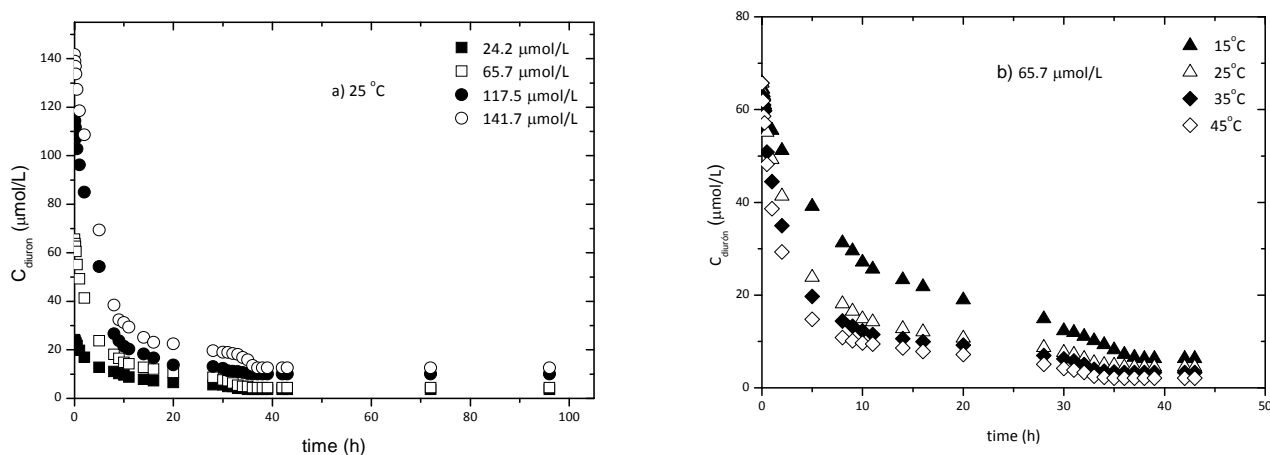


Fig. 8. Evolution of diuron concentration upon contact time (AC: 1 g/L).

Both pseudo first- and pseudo-second-order rate equations have been widely used to describe adsorption kinetics [39]. In both simple models, all the steps of adsorption such as external diffusion, internal diffusion, and adsorption are lumped together and it is assumed that the difference between the average and the equilibrium solid phase concentrations is the driving force for adsorption.

The pseudo-first-order rate equation is given by:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad [1]$$

The pseudo-second-order rate equation can be expressed as:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad [2]$$

where k_1 and k_2 are the pseudo-first and pseudo-second-order rate constants, respectively; q_e is the extrapolated uptake at equilibrium and q_t is the adsorbate uptake at t time. The results obtained by fitting the experimental data to these two equations using Scientist 3.0 software are given in **Tables 4 and 5**. The discrimination of models was based on the value of the regression coefficients and on the predicted values for q_e .

Table 4. Experimental and calculated data for pseudo-second-order kinetic models for diuron adsorption on AC at different initial concentrations (T:25 °C).

C_0 ($\mu\text{mol/L}$)	$q_e (\text{exp})$ ($\mu\text{mol/g}$)	Pseudo-second-order kinetic model		
		$k_2 10^3$ ($\text{g}/\mu\text{mol min}$)	$q_e (\text{tealc})$ ($\mu\text{mol/g}$)	R^2
24.2	20.5	8.8	22.5	0.998
65.7	61.2	5.2	64.9	0.996
117.5	107.0	2.6	117.4	0.989
141.7	129.1	1.9	140.7	0.998

Very poor correlation coefficients were obtained for the first-order kinetic model, whereas the second-order one yielded frankly good values of that parameter (see **Table 5**). The experimental and predicted q_e values were much closer in this second case.

Table 5. Experimental and calculated data for pseudo-second-order kinetic models for diuron adsorption on AC at different temperatures (C_0 : 65.7 $\mu\text{mol/L}$).

T (°C)	$q_e (\text{exp})$ ($\mu\text{mol/g}$)	Pseudo-second-order kinetic model		
		$k_2 10^3$ ($\text{g}/\mu\text{mol min}$)	$q_e (\text{teor})$ ($\mu\text{mol/g}$)	R^2
15	59.3	4.9	58.3	0.990
25	61.2	5.1	65.3	0.999
35	62.3	7.2	64.9	0.999
45	63.5	10.2	65.1	0.999

Fitting of the experimental data to the second-order rate equation is shown in **Fig. 9** which proves the validity of this simple model except at the lower temperature tested (15 °C) where some significant deviations can be observed in spite of the good correlation coefficient. The rate constants k_2 (**Table 4**) decreased at increasing the initial diuron concentration which has also been reported for other adsorption systems [39–43]. Moreover, it can be observed that the rate constant increases with an increase of temperature as well (**Table 5**). Fontecha Cámara et al. [39] studied the kinetics of diuron adsorption from water on activated carbon and activated carbon fiber at temperatures between 25 and 40 °C. They obtained pseudo-second-order rate constants values between $0.49 \cdot 10^{-3}$ and $1.28 \cdot 10^{-3}$ $\text{g}/\mu\text{mol min}$ for the adsorption with AC fiber ($d = 0.009$ mm) and powdered AC ($d = 0.03$ mm), whereas values between $1.19 \cdot 10^{-6}$ and $4.20 \cdot 10^{-6}$ $\text{g}/\mu\text{mol min}$ were observed for granular activated carbons ($d = 0.5$ -1.0 mm). Therefore, the granular ACs prepared in

the current work provide adsorption kinetics due to their unique core shell structure and the homogeneous distribution of macropores and channels.

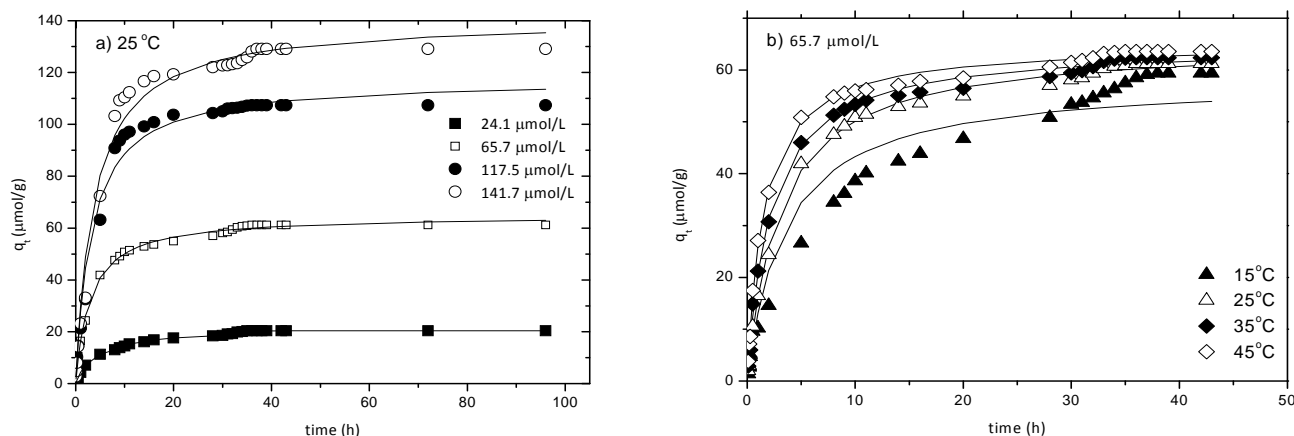


Fig. 9. Fitting of the adsorption rate to the second-order kinetic rate equation (lines for fitting).

The apparent activation energy associated to the adsorption process, determined from the Arrhenius equation, was 27.7 kJ/mol ($r^2 = 0.998$), which is of the same magnitude as the values reported by other authors for the liquid phase adsorption of a variety of solutes. Thus, Cotoruelo et al. [44] estimated activation energy values around 22.0 kJ/mol for the adsorption of methylene blue on activated carbons derived from lignin and Aksu and Kabasakal [41] reported a value of 8.5 kJ/mol for the adsorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid from aqueous solution by granular AC.

Although the pseudo-second order satisfactorily reproduced the experimental data, that model does not provide mechanistic information on the adsorption process. Typically, various phenomena can control the adsorption rate, the most limiting being related with diffusion, including external diffusion, boundary layer diffusion and intraparticle diffusion. Thus, the kinetic results were also analyzed by the intraparticle diffusion model to learn on the adsorption mechanism. According to this model, the adsorbate uptake upon time can be expressed by [43]:

$$q_t = k_i t^{0.5} + c \quad [3]$$

where k_i is the intraparticle rate constant value ($\text{mol/g min}^{0.5}$) and C is a constant related with the thickness of boundary layer. **Fig. 10** depicts the experimental and calculated values of q_t vs $t^{0.5}$. As can be seen, the curves show at least two regions. The first linear part can be attributed to

intraparticle diffusion and the second plateau portion corresponds to the equilibrium-approaching stage.

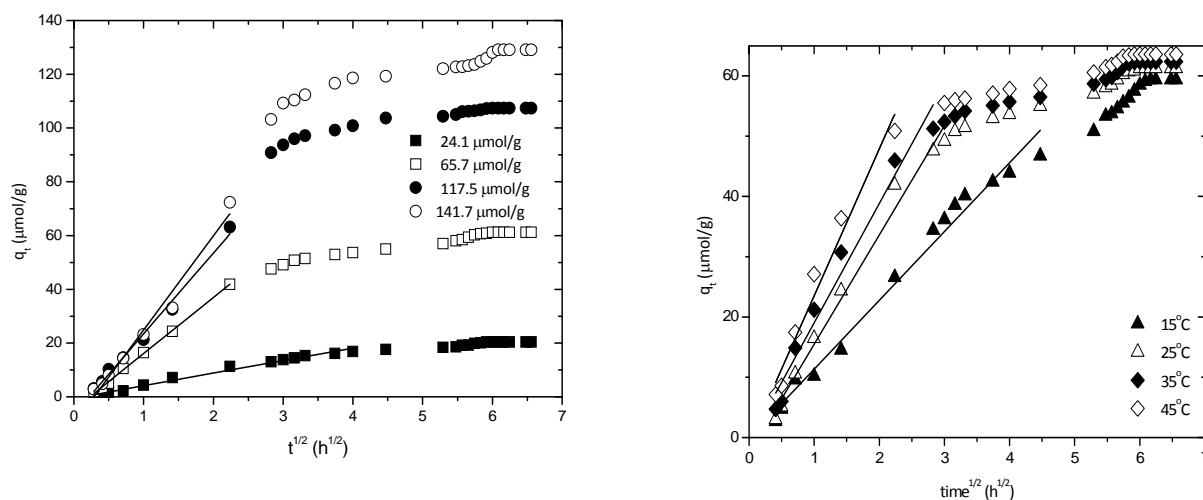


Fig. 10. Fitting of the intraparticle diffusion model.

The fitting values of k_i and C are given in Table 6.

Table 6. Parameters from the intraparticle diffusion model.

Initial concentration ($\mu\text{mol/L}$)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	C ($\mu\text{mol/g}$)	k_i ($\mu\text{mol/g h}^{-0.5}$)	R^2
24.2	25	-0.5	4.7	0.985
65.7	25	-4.7	20.8	0.998
117.5	25	-6.6	30.1	0.988
141.7	25	-10.1	30.5	0.977
65.7	15	-1.1	12.0	0.990
65.7	25	-3.4	19.0	0.990
65.7	35	-1.3	20.1	0.971
65.7	45	-1.7	24.9	0.971

The intraparticle diffusion coefficient increases with the initial concentration and temperature. The C values were negligible in all the cases, suggesting that intraparticle diffusion was the prevailing rate-controlling step during the first stage of adsorption (up to around 8 h) where most of the diuron uptake takes place. This result is in agreement with previous studies [43–45].

4. Conclusions

Microporous activated carbons with a significant contribution of mesoporosity were obtained by phosphoric acid -activation of grape seeds.

Increasing the phosphoric acid to grape seeds ratio within the 1:1 to 3:1 range increased the surface area pore size distribution. The best results in terms of surface area (1139 m²/g) and mesopore volume (0.24 cm³/g) development were observed for a phosphoric acid to grape seeds ratio 3:1 and an activation temperature of 500 °C. The activated carbons maintained the granular morphology and showed an egg shell structure, that favors the adsorption rate in liquid phase application.

The kinetics of diuron adsorption from water by the AC was studied at different temperatures and solute concentrations. Among the models applied to fit the adsorption kinetic data, the pseudo-second-order rate equation enabled a better reproduction of the experimental results providing an apparent activation energy of 27.7 kJ/mol. The pseudo-second-order rate constants calculated are slightly lower than those reported in literature for powdered activated carbon and activated carbon fiber, and larger than for granular activated carbon, indicating the enhanced mass transfer provided by the material prepared.

The application of the intraparticle diffusion model showed that this phenomenon is the only rate-controlling step during the first stage of batchwise adsorption extending up to around 8 h where most of diuron uptake takes place.

References

- [1] LR. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, in: L.R. Radovic (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon, vol. 27, Marcel Dekker, New York, 2000, pp. 227–405.
- [2] Duong D. Do, Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Imperial College Press, London, 1998.

- [3] M.M. Hoque, M. Ota, S.C. Bhattacharya, Activated charcoal from coconut shell using ZnCl_2 activation, *Biomass Bioenergy* 22 (2002) 397–400.
- [4] M. Sekar, V. Sakthi, S. Rengaraj, Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell, *J. Colloid Interface Sci.* 279 (2004) 307–313.
- [5] Y.L. Diao, W.P. Walawender, L.T. Fan, Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum, *Bioresource Technol.* 81 (2002) 45–52.
- [6] M.C. Baquero, L. Giraldo, J.C. Moreno, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 70 (2003) 779–784.
- [7] C. Srinivasakannan, M.Z. Abu Bakar, Production of activated carbon from rubber wood sawdust, *Biomass Bioenergy* 27 (2004) 89–96.
- [8] V. Gomez-Serrano, E.M. Cuerda-Correa, M.C. Fernandez-Gonzales, M.F. Alexandre-Franco, A. Macias-Garcia, Preparation of activated carbons from chestnut wood by phosphoric acid-chemical activation, study of microporosity and fractal dimension, *Mater. Lett.* 59 (2005) 846–853.
- [9] M. Olivares-Marin, C. Fernandez-Gonzalez, A. Macias-Garcia, V. Gomez-Serrano, Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 5980–5983.
- [10] G.G. Stavropoulos, A.A. Zabaniotou, Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue, *Micropor. Mesopor. Mater.* 82 (2005) 79–85.
- [11] J.M. Luque-Rodriguez, M.D. Luque de Castro, P. Perez-Juan, Extraction of fatty acids from grape seed by superheated hexane, *Talanta* 68 (2005) 126–130.
- [12] A. Molero, C. Pereyra, E. Martinez de la Ossa, Recovery of grape seed oil by liquid and supercritical carbon dioxide extraction: a comparison with conventional solvent extraction, *The Chem. Eng. J.* 61 (1996) 227–231.
- [13] K. Gergova, A. Galushko, N. Petrov, V. Minkova, Investigation of the porous structure of activated carbons prepared by pyrolysis of agricultural byproducts in a stream of water vapor, *Carbon* 30 (1992) 721–727.

- [14] K. Gergova, S. Eser, H.H. Schobert, Preparation and characterization of activated carbons from anthracite, *Energy Fuels* 7 (1993) 661–668.
- [15] K. Gergova, N. Petrov, V. Minkova, A comparison of adsorption characteristics of various activated carbons, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 56 (1993) 77–82.
- [16] D. Savova, E. Apak, E. Ekinici, F. Yardim, N. Petrov, T. Budinova, M. Razviggrova, V. Minkova, Biomass conversion to carbon adsorbents and gas, *Biomass Bioenergy* 21 (2001) 133–142.
- [17] T.G. Lupascu, G.A. Petukhova, P.I. Nastas, N.S. Polyakov, Pore structure and adsorption properties of stone active carbons prepared by physicochemical and chemical activation methods, *Russ. Chem. Bull.* 55 (2006) 770–774.
- [18] A. Ahmadpour, D.D. Do, the preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, *Carbon* 34 (1996) 471–479.
- [19] M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, F. Cartula, M.J. Selles, Porosity in granular carbon activated with phosphoric acid, *Carbon* 33 (1995) 1105.
- [20] B. Corcho-Corral, M. Olivares-Marin, C. Fernandez-Gonzalez, V. Gomez- Serrano, A. Macias-Garcia, Preparation and textural characterization of activated carbon from vine shoots (*Vitis vinifera*) by H_3PO_4 -Chemical activation, *Appl. Surface Sci.* 252 (2006) 5961–5966.
- [21] Y. Devarly Prahas, Y. Kartika, N. Indraswati, S. Ismadji, Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization, *Chem. Eng. J.* 140 (2008) 32–42.
- [22] E. Gonzalez-Serrano, T. Cordero, J. Rodriguez-Mirasola, L. Cotoruelo, J.J. Rodriguez, Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H_3PO_4 activation of lignin from kraft black liquors, *Water Res.* 38 (2004) 3043–3050.
- [23] A. Derylo-Marczewska, A.W. Marczewski, S.Z. Winter, D. Sternik, Studies of adsorption equilibria and kinetics in the systems: aqueous solution of dyes–mesoporous carbons, *Appl. Surface Sci.* 256 (2010) 5164–5170.
- [24] A. Dhaouadi, N. Adhoun, Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of paraquat in the presence of modified activated carbon, *Appl. Catal. B: Environ.* 97 (2010) 227–235.

- [25] S. Giacomazzi, N. Cochet, Environmental impact of diuron transformation, *Chemosphere* 56 (2004) 1021–1032.
- [26] E.M. Thurman, K.C. Bastian, T. Molhagen, Occurrence of cotton herbicides and insecticides in playa lakes of the high plains of west Texas, *Sci. Total Environ.* 248 (2000) 189–200.
- [27] P.G. Green, T.M. Young, Loading of the herbicide diuron into the California water system, *Environ. Eng. Sci.* 23 (2006) 545–551.
- [28] D.J. Lapworth, D.C. Gooddy, Sources and persistence of pesticides in a semiconfined chalk aquifer of southeast England, *Environ. Pollut.* 144 (2006) 1031–1044.
- [29] E. Eriksson, A. Baun, L. Scholes, A. Ledi, S. Ahlman, M. Revitt, C. Noutsopoulos, P.S. Mikkelsen, Selected stormwater priority pollutants-a European perspective, *Sci. Total Environ.* 383 (2007) 41–51.
- [30] L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodriguez, Hydrodechlorination of diuron in aqueous solution with Pd, Cu and Ni on activated carbon catalysts, *Chem. Eng. J.* 163 (2010) 212–218.
- [31] Z.R. Yue, J. Economy, C.L. Mangun, Preparation of fibrous porous materials by chemical activation 2. H₃PO₄ activation of polymer coated fibers, *Carbon* 41 (2003) 1809–1817.
- [32] R. Evans, U.M.B. Marconi, P. Tarazona, Fluids in narrow pores: adsorption, capillary condensation, and critical points, *J. Phys. Chem.* 84 (1986) 2376–2399.
- [33] P. Phussadee, P. Prasert, Activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark using phosphoric acid activation, *Bioresource Technol.* 99 (2008) 8540–8543.
- [34] H. Teng, T.S. Yeh, L.H. Hsu, Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation, *Carbon* 36 (1998) 1387–1395.
- [35] S. Timur, I.C. Kantarli, E. Ikizoglu, J. Yanik, Preparation of activated carbons from oreganum stalks by chemical activation, *Energy Fuels* 20 (2006) 2636–2641.
- [36] V. Gomez-Serrano, J. Pastor-Villegas, A. Perez-Florindo, C. Duran-Valle, C. Valenzuela-Calahorra, FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 36 (1996) 71–80.

- [37] G. de la Puente, J.J. Pis, J.A. Menendez, P. Grange, Thermal stability of oxygenated functions in activated carbons, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 43 (1997) 125–138.
- [38] E.A. Aksoylu, M. Madalena, A. Freitas, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts, *Carbon* 39 (2001) 175–185.
- [39] M.A. Fontecha-Camara, M.V. Lopez-Ramon, L.M. Pastrana-Martinez, C. Moreno-Castilla, Kinetics of diuron and amitrole adsorption from aqueous solution on activated carbons, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 472–477.
- [40] X. Yang, B. Al Duri, Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 287 (2005) 25–34.
- [41] K. Aksu, E. Kabasakal, Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon, *Sep. Purif. Technol.* 35 (2004) 223–240.
- [42] S. Rengaraj, Y. Kim, C.K. Joo, J. Yi, Removal of copper from aqueous solution by aminated and protonated mesoporous aluminas: kinetics and equilibrium, *J. Colloid Interface Sci.* 273 (2004) 14–21.
- [43] L. Li, S. Liu, T. Zhu, Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of Rhodamine B, *J. Environ. Sci.* 22 (2010) 1273–1280.
- [44] L.M. Cotoruelo, M.D. Marques, F.J. Diaz, J. Rodriguez-Mirasol, T. Cordero, J.J. Rodriguez, Activated carbons from lignin: their application in liquid phase adsorption, *Sep. Sci. Technol.* 42 (2007) 3363–3389.
- [45] R. Navarrete-Casas, A. Navarrete-Guijosa, C. Valenzuela-Calahorro, J.D. Lopez- Gonzalez, A. Garcia-Rodriguez, Study of lithium ion exchange by two synthetic zeolites: kinetics and equilibrium, *J. Colloid Interface Sci.* 306 (2007) 345–353.

Paper III

MECHANISTIC UNDERSTANDING OF THE BEHAVIOR OF DIURON IN THE ADSORPTION FROM WATER ONTO ACTIVATED CARBON

MECHANISTIC UNDERSTANDING OF THE BEHAVIOR OF DIURON IN THE ADSORPTION FROM WATER ONTO ACTIVATED CARBON

Mounia Al Bahri, Luisa Calvo, Jesús Lemus, Miguel A. Gilarranz, José Palomar, Juan J. Rodriguez
Chemical Engineering Journal 198–199 (2012) 346–354

Abstract

The adsorption of diuron from aqueous phase by activated carbon has been analyzed from a molecular point of view thanks to a computational approach based on COSMO-RS methodology, with the aim of providing a mechanistic explanation of the experimental results. The adsorption experiments were carried out at different pH values (3–7) and temperatures (15–45 °C) using an activated carbon prepared by chemical activation of grape seeds. The most relevant characteristics of the adsorption of diuron were the increase of diuron uptake with temperature and the occurrence of multilayer adsorption at high equilibrium concentrations. Likewise, the contribution of cooperative adsorption was also found to increase with temperature, as shown by the change of the isotherm pattern from L-3 type (Giles classification) at 15 °C to S-3 at 45 °C. The formation of multilayer and the contribution of cooperative adsorption were not observed at the highest pH studied. The results obtained from the computational approach were consistent with the trends shown by the experimental data. The molecular and thermodynamic properties of the solvent-adsorbate-adsorbent system were estimated using the quantum-chemical COSMO-RS method. Thus, the increase in diuron uptake at increasing temperature was ascribed to a higher population of diuron planar conformers, whose affinity for activated carbon is higher as evaluated in terms of the activated carbon/water partition coefficient. COSMO-RS simulations predicted strong interaction among diuron molecules due to the amphoteric character of the molecule. Likewise, the formation of clusters was found to be especially favored from a thermodynamic point of view in the case of planar conformers adsorbed on activated carbon, which supports the occurrence of cooperative adsorption and the formation of a multilayer.

1. Introduction

Activated carbon (AC) is a carbonaceous material that possesses a highly developed porosity that allows its use in a wide range of applications as an adsorbent, some of the most important dealing with the environmental field and, particularly, with water treatment [1,2]. Adsorption with AC is commonly oriented toward the removal of species recognized as toxic pollutants. In this sense, there is a growing interest in the treatment of supply water contaminated by agricultural activities. Herbicides, such as diuron (3-[3,4-(dichlorophenyl)-1,1dimethylurea]), have been detected in surface and ground waters and have the potential of reaching levels that exceed the health-based standards. Diuron, a substituted urea herbicide, has been widely used since the 1950s to control a variety of annual and perennial broadleaf and grassy weeds, as well as mosses. It has been also used on non-crop areas such as roads, garden paths and railway lines and on many agricultural crops such as fruit, cotton, sugar cane, alfalfa and wheat [3]. The presence of diuron in water has to be carefully controlled since it was designated as persistent organic pollutant in EU legislation [4–7].

Among the techniques proposed for the removal of diuron and other phenylurea herbicides from water are adsorption, biological methods, advanced oxidation processes and hydrodechlorination [8]. At the low concentrations commonly found in water bodies adsorption can be considered as the most cost-effective solution.

Different studies have shown a non common behaviour of diuron in the adsorption from water [9–11]. On one side, Bouras et al. [9] reported evidences of cooperative adsorption in the removal of diuron from water by adsorption on pillared clays at pH 6. On the contrary, the works by Fontecha-Cámara et al. [10,11] on the adsorption of diuron on AC from water solutions buffered at pH 7 showed L2-type adsorption isotherms, according to the classification of Giles et al. [12]. Likewise, these authors reported that diuron uptake increased with temperature, ascribing the endothermicity observed for the adsorption process to the increase in the planarity of the molecules and the improvement of diffusion at higher temperatures. From the results of the works above, the complexity of the diuron-water-adsorbent system can be inferred, with multiple interactions that must be taken into account for a comprehensive explanation, such interactions varying significantly with concentration, temperature and pH.

The aim of this work is to interpret the adsorption behavior from a molecular point of view using the quantum-chemical COSMO-RS method [13]. Phenomena related to the adsorption of organic solutes on AC have been shown to depend on the structural and physico-chemical

properties of both adsorbate and adsorbent, which determine the contribution of polar, Van de Waals and hydrogen bonding interactions to the adsorption potential [1]. COSMO-RS has shown general suitability for calculating thermodynamic properties of fluid mixtures from electronic information of individual molecules [13], such as Gibbs free energies and equilibrium constants of reaction [14], L-L equilibrium data as solubility [15] and partition coefficients [16], excess enthalpy [17] and pK_a values [18]. In addition, COSMO-RS has been successfully applied to predict adsorption equilibrium data from aqueous solutions [19–22]. Basis on this proved predictability, a computational approach based on COSMO-RS was here developed to describe thermodynamic properties, intermolecular interactions between the components involved, conformational population and the influence of the temperature in an approach different from that of quantum-chemical calculations. The analysis includes binary (solute-solvent, solute-solute, solute-adsorbent and solute-adsorbate) and ternary (solvent-solute-adsorbent and solvent-solute-adsorbate) systems, with the aim of better understanding the adsorption mechanism of diuron from aqueous solution by AC.

2. Materials and methods

2.1. Computational approach

The molecular geometry of all the molecular models studied (diuron conformer molecules, diuron clusters, water and AC) were optimized at B3LYP/6-31++G** computational level in the ideal gas-phase using quantum chemical Gaussian03 package [23]. Vibrational frequency calculations were performed for each case to confirm the presence of an energy minimum. Then, the standard procedure was applied for COSMO-RS calculations, which consists of two steps. Firstly, Gaussian03 was used to compute the COSMO files. The ideal screening charges on the molecular surface for each species were calculated by the continuum solvation COSMO model using BVP86/TZVP/DGA1 level of theory [24]. Secondly, COSMO files were used as an input in COSMOTHERM [25] code to calculate the thermodynamic and thermochemical properties for the binary (solute-solvent, solute-solute, solute-adsorbate and solute-adsorbent) and ternary (solvent-solute-adsorbent and solvent-solute-adsorbate) systems used to simulate the behavior of the components involved in the adsorption phenomena at different temperatures and concentrations. COSMOTHERM code makes possible to introduce solvent effects in thermochemical COSMO-RS calculations.

In this work, vacuum, water and deuterium COSMO components were selected as reaction solvents to simulate different solute environments. According to our chosen quantum

method, the functional and the basis set, we used the parameterization (BP_TZVP_C21_0108) for COSMO-RS calculations in COSMOtherm code.

2.2. Preparation and characterization of activated carbon

The activated carbons used for adsorption runs were prepared by chemical activation of grape seeds with phosphoric acid. Grape seeds were pretreated with 5% (vol) sulfuric acid for 24 h in order to remove oils and improve wettability. Then, they were rinsed with water until neutrality and absence of sulfate in the liquid phase, dried overnight at 120 °C and stored for further AC preparation.

Chemical activation was carried out using phosphoric acid as activating agent. A sample of 25 g of the pretreated seeds was impregnated with 100 mL of 7.7 M phosphoric acid solution at 85 °C for 2 h under stirring (150 rpm). After impregnation the sample was dried overnight at 120 °C. Carbonization of impregnated sample was carried out in a vertical quartz-tube furnace (4.8 cm i.d., 50 cm length) at 500 °C for 2 h under a continuous nitrogen flow of 100 NmL/min.

The activation temperature was reached at 10 °C/min heating rate. Finally, the carbonized sample was washed with water under reflux for 12 h. **Fig. 1a** and **b** shows SEM images samples of AC prepared. In **Fig. 1a**, it can be seen that after activation the grape seed maintain the initial morphology. **Fig. 1b** shows that most of the adsorbent material is allocated in a shell with a thickness between 200 and 300 µm. Likewise the material has a homogeneous distribution of channels and macropores that can provide diffusion paths toward the inner structure, where most of the surface is located.

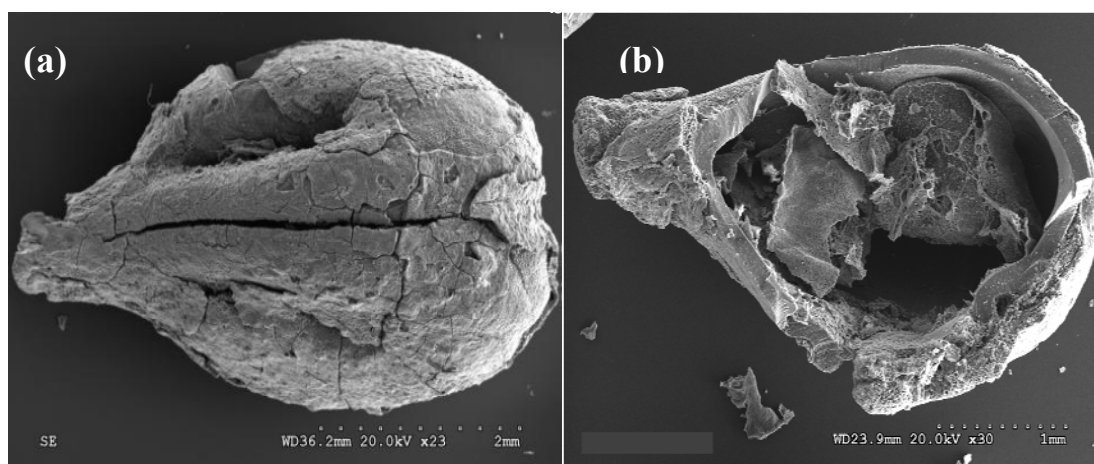


Fig 1 - SEM images of grape seeds activated with phosphoric acid. (a) whole particle and (b) half cut view.

The porous structure of AC was characterized from 77 K N₂ adsorption–desorption. The N₂ isotherms were obtained in a Quantachrome Autosorb-1 apparatus after outgassing the samples at 523 K and 10^{−3} Torr. The surface area (S_{BET}) was calculated by the BET equation within the 0.05–0.30 relative pressure range.

The micropore volume and the external or non-microporous surface area (A_{EXT}) were obtained by the *t* method [26]. The difference between the volume of N₂ adsorbed at 0.95 relative pressure (calculated as liquid) and the micropore volume was taken as the mesopore volume. **Table 1** shows the characteristics of the AC prepared.

Table 1 – Porous structure of the AC.

S_{BET} (m ² g ^{−1})	1139
A_{EXT} (m ² g ^{−1})	269
V_{MICRO} (cm ³ g ^{−1})	0.49
v_{MESO} (cm ³ g ^{−1})	0.24

2.3. Diuron adsorption runs

Experimental adsorption equilibrium data were obtained as follows: different amounts of AC were placed in stoppered flasks together with aliquots of 65 μmol L^{−1} diuron aqueous solution. The flasks were placed in a thermostatic bath and shaken (150 rpm) until equilibrium. Then, the liquid phase was filtered through fiber glass filters (Albet FV-C) and diuron concentration was measured by UV spectroscopy (Shimadzu UV-1603) at 254 nm.

Adsorption runs at different temperatures (15–45 °C) were carried out without control of pH. Thus, the initial pH value of the diuron solutions was 6.1 and during the adsorption experiments the pH evolved to equilibrium values between 4.5 and 5. The pH slurry (1 g/10 mL) of the AC was 3.6. The influence of pH on adsorption behavior was studied at 45 °C. The pH of the aqueous medium was maintained at a value of 3 and 7 by addition of HCl and phosphate buffer, respectively.

2.4. Nuclear magnetic resonance

¹H-NMR spectra were obtained at room temperature with a Bruker DRX-500 spectrometer (500 MHz), using TMS as calibration standard. Deuterium oxide was used as

deuterated solvent for all the measurements. The operating conditions varied were diuron concentration in deuterium oxide (13, 25 and 38 mg L⁻¹) and temperature (15, 25 and 35 °C).

3. Results and discussion

3.1. Diuron adsorption isotherms

The data corresponding to the adsorption of diuron onto AC at different temperatures without pH control are shown in **Fig. 2a-c**.

As can be seen, they are well defined in the range studied, covering up to around 55 μmol L⁻¹. The uptake of diuron increases significantly with temperature in the whole range of concentration tested, thus the observed effect of temperature on the adsorption capacity of diuron does not follow the most common trend for adsorption.

This apparent endothermic behaviour has been interpreted in terms of an increased planarity and diffusivity of the diuron molecules linked to the easier desolvation of diuron molecules in solution as temperature increases [10,11,27]. In a first approach, the equilibrium isotherms of **Fig. 2a** can be considered as L-type, more specifically L-3 subtype of Giles classification [12], indicating favourable adsorption related to the low water solubility of diuron and the occurrence of multilayer adsorption. The ever decreasing slope and the plateau of the first part of the isotherm are found in most cases of adsorption from dilute solutions. This pattern is representative of a progressive occupation of the surface available for adsorption. The saturation shown by the plateau has been interpreted as the result of monolayer completion, although it does not necessarily imply ordering in a close-packed layer of adsorbate.

The layer can also contain solvent molecules and adsorbate clusters, and the filling of the sites available on the original surface can coexist in some extent with the formation of multilayer or the filling of pores. The solute concentration at which the plateau of the isotherm is fully developed decreases as temperature increases, thus it varies from around 45 μmol L⁻¹ to around 30 μmol L⁻¹ for the adsorption at 15 and 45 °C, respectively. In a previous paper, Fontecha-Cámara et al. [10] reported L-type isotherms for the adsorption of diuron on activated carbon fiber and cloth at pH 7, whereas Bouras et al. [9] reported S-type isotherms for the adsorption of diuron on surfactant-modified pillared clays at pH 6. Thus, the formation of multilayer seems to be conditioned by the nature of the adsorbent surface and the effect of pH on the adsorbent-solute and adsorbate solute interactions.

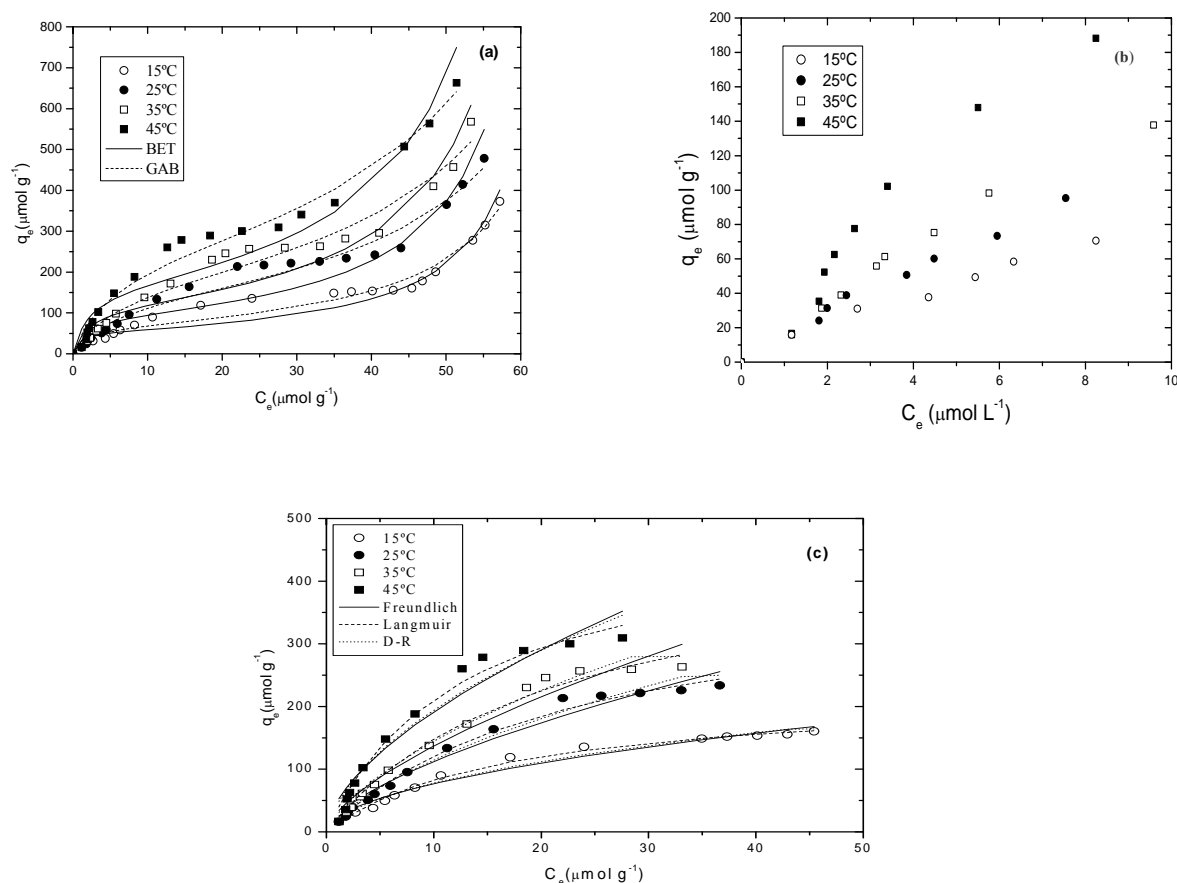


Fig. 2. Diuron adsorption isotherms at different temperatures at non-controlled pH. Symbols: experimental data; lines: models predictions. (a) Whole isotherm (b) Low concentration region and (c) First region.

The observation of the isotherms within the low concentration range (**Fig. 2b**) shows that at 15-35 °C they have a continuous concave shape (L-3) whereas at 45 °C the shape of the isotherm could be even considered of S-3 type with an inflection at diuron concentration around 2 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Such shift at high temperatures would suggest a higher contribution of cooperative adsorption, promoted by the interactions between the solute and the adsorbate.

In practice, two alternatives can be taken into account to obtain information from equilibrium modelling of L-3 and S-3 type isotherms. Firstly, a separate analysis of the different portions of the isotherm based on several successive or simultaneous individual processes [27]. Secondly, the modelling of the global adsorption isotherm using an equation corresponding to a single unitary process [28]. In the first region of the isotherm, corresponding to the development of the plateau, the most common approach is the use of Freundlich (Eqs. (1) and (2)) Langmuir models, although the application of Dubinin-Radushkevich model (DR, Eqs. (3)-(5)) has also been described [29].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad [1]$$

$$\frac{C}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_0} + \frac{C}{q_0} \quad [2]$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad [3]$$

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad [4]$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot B}} \quad [5]$$

Table 2 summarizes the values of the parameters from data fitting within the first region of the isotherms. As it was indicated above, the total development of the plateau was observed at different equilibrium concentrations for isotherms at different temperatures, therefore the equilibrium concentration range studied was varied. **Fig. 2c** shows the experimental data and the predictions of fitted models. According to the reproduction of experimental data and the regression coefficients obtained, the Langmuir and DR models provide a better description of the first region of the isotherm. The increase with temperature in the equilibrium constant and in the monolayer capacity of the Langmuir model is indicative of more favourable adsorption. Likewise a higher adsorption potential can be inferred from the increase with temperature of β parameter in DR equation.

Table 2. Fitting parameters for the first region of the isotherm.

Freundlich				Langmuir			Dubinin-Radushkevich			
T (°C)	K_F ($\mu\text{mol}^{1-n} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	1/n	R^2	K_L ($\text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$)	q_0 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	$q_m \cdot 10^{-3}$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	$\beta \cdot 10^{+3}$ ($\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$)	E ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	R^2
15	23.26	0.52	0.986	0.059	220.87	0.997	1.7	4.8	10.20	0.988
25	26.15	0.63	0.986	0.043	395.86	0.996	5.5	5.5	9.53	0.991
35	30.61	0.65	0.984	0.046	467.07	0.990	6.3	5.8	9.28	0.995
45	48.13	0.60	0.972	0.076	485.11	0.993	6.8	6.1	9.05	0.981

Previous works have reported the application of a single isotherm model for liquid phase multilayer adsorption [28]. The BET (Eq. (6)) and GAB (Guggenheim, Anderson and de Boer) (Eq. (7)) are among the most frequently used [29].

$$q_e = \frac{q_s \cdot C_{BET} \cdot c_e}{(C_s - C_e) \cdot \left[(1 + (C_{BET} - 1)) \cdot \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right]} \quad [6]$$

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_1 \cdot c_e}{(1 - k_2 \cdot C_e) \cdot [1 + (k_1 - k_2) \cdot C_e]} \quad [7]$$

Table 3 shows the results of data fitting to these models, whereas **Fig. 2a** shows the reproduction of experimental data by the fitted models. BET and GAB models do not provide totally satisfactory reproduction of experimental data, mainly because of the wide plateau region exhibited by the isotherms. In any case, the fitted parameters evidence the increase with temperature in the monolayer capacity and favoured formation of multilayer.

Table 3 - Fitting parameters for the whole range of the isotherm.

T (°C)	BET*			GAB			
	q _s	C _{BET}	R ²	q _m	k ₁	k ₂	R ²
	(μmol.g ⁻¹)	(L/μmol)		(μmol.g ⁻¹)			
15	53.41	86.18	0.978	68.35	0.49	0.015	0.982
25	40.65	90.95	0.909	145.44	0.17	0.013	0.986
35	117.62	32.04	0.964	183.50	0.16	0.012	0.989
45	167.20	30.68	0.970	252.48	0.18	0.012	0.992

* : C_s = 65.7 (μmol.L⁻¹)

As it was indicated above in the experiments where pH was not controlled, the final pH values were 4 and 4.5. In order to study the influence of pH in the adsorption behavior of diuron additional experiments were carried out at pH values of 3 and 7. The results can be seen in **Fig. 3**. At buffered pH 7 the uptake of diuron is lower than for non-controlled pH conditions, although diuron retention also increases with temperature. The most significant difference is the absence of additional uptake after the development of the plateau of the isotherm, indicating that multilayer

formation does not take place. Besides, the shape of the isotherm can be considered as S-2 type at both temperatures, in contrast to the shift from S to L type observed at non-controlled pH conditions, suggesting a less important role of cooperative adsorption. At a pH value of 3 the isotherms exhibit a L-3 type pattern, where the most significant feature is the important uptake increase in the multilayer region of the isotherm. In spite of the favored multilayer formation at pH 3, the uptake of diuron during the formation of the monolayer at 25 °C is lower than when the pH is not controlled.

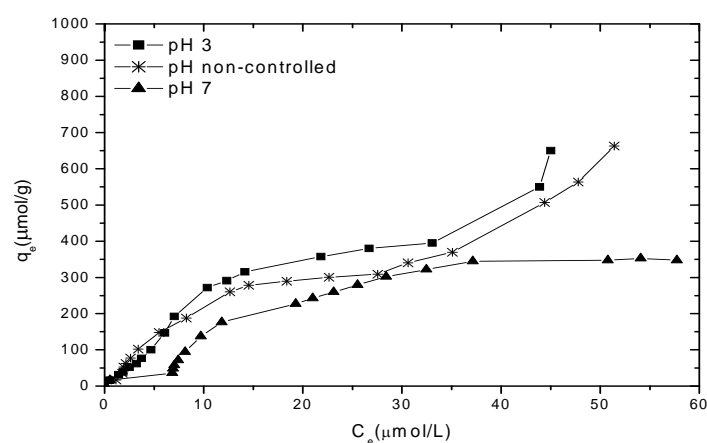


Fig. 3. Adsorption equilibrium data at different pH values ($T = 25$ °C).

3.2. COSMO-RS analysis

In this section, the non-common behavior observed for the adsorption of diuron from aqueous solution onto AC has been analyzed in detail by the quantum-chemical COSMO-RS method [13]. The computational study was started with the description of the molecular properties of diuron. Quantum chemical calculations provided four different stable conformations of the diuron molecule in gas phase, being the two possible planar conformations (I_{P1} and I_{P2} structures in **Fig. 4**) the most stable in energy, in good agreement with previous computational studies [30]. In addition, current B3LYP/6-31++G** results reveal the existence of stable out-of-plane conformers (I_{OP1} and I_{OP2} structures in **Fig 4**), with an angle of approximately 32° between the amide group and the benzene ring for the geometry optimization in gas phase. By using the facilities provided by COSMOtherm software, the conformational population of diuron solute was theoretically analyzed in different environments, i.e. gas, net diuron and aqueous media, which

introduce solvent effect corrections into the free energies of conformational changes (ΔG) and the equilibrium constants (K).

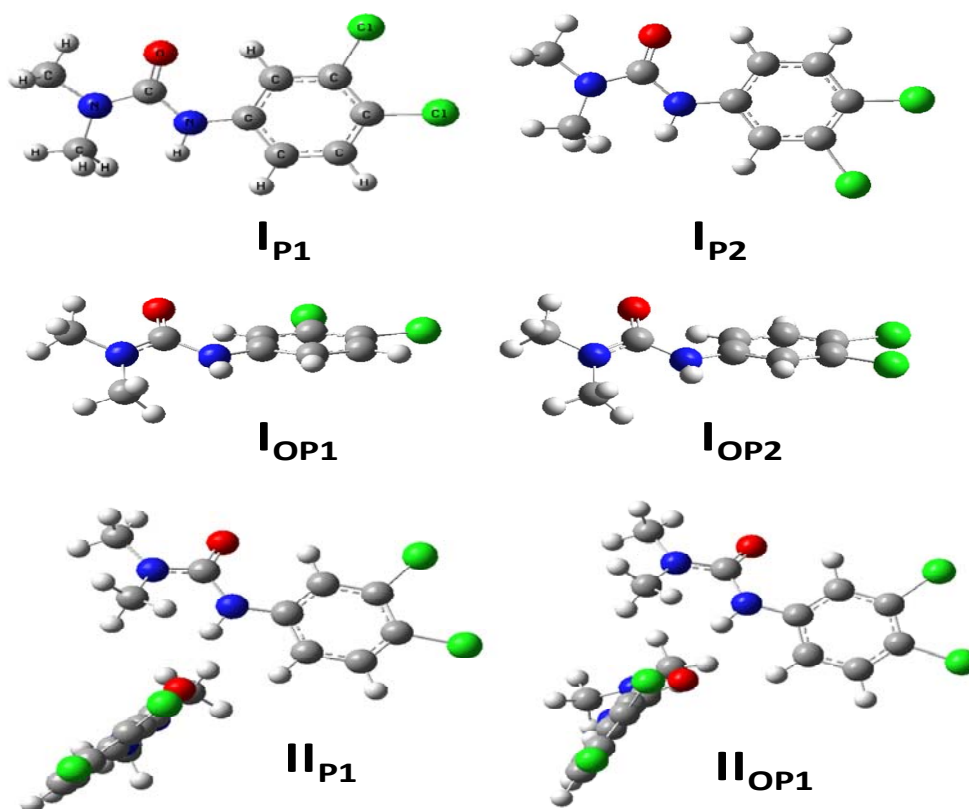


Fig. 4. Isolated and aggregated molecular structures of diuron

Table 4 reports the values of ΔG for the four stable conformations of diuron molecule, together with the K values for the equilibria in Eqs. (8)-(10), as calculated by COSMO-RS at 298 K.

Table 4. COSMO-RS thermodynamic calculations for the diuron conformational changes and clusters formation.

298 K		ΔG (Kcal mol ⁻¹)				K			
		Vacuum	Water	Diuron	AC	Vacuum	Water	Diuron	AC
Eq.1	$I_{P1} \rightleftharpoons I_{P2}$	-0.16	-0.22	-0.23		1.32	1.46	1.50	
Eq.2	$I_{P1} \rightleftharpoons I_{OP1}$	0.43	-1.22	-0.56		0.48	8.37	2.56	
Eq.3	$I_{P1} \rightleftharpoons I_{OP2}$	0.80	-1.43	-0.50		0.26	11.21	2.39	
Eq.4	$2 \cdot I_{P1} \rightleftharpoons II_{P1}$	-11.9	-5.6	-5.9	-6.8	$6 \cdot 10^8$	$1.3 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^4$	$1.0 \cdot 10^5$
Eq.5	$2 \cdot I_{P1} \rightleftharpoons II_{OP1}$	-11.6	-7.3	-6.4	-7.0	$3 \cdot 10^8$	$2.3 \cdot 10^5$	$5.0 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^4$
Conformational population (%)									
		$3 \cdot I_{P1} \rightleftharpoons I_{P2} + I_{OP1} + I_{OP2}$							
		Vacuum		Water		Net diuron			
$I_{P1} + I_{P2}$		82		40		52			
$I_{OP1} + I_{OP2}$		18		60		48			
Aggregate population (%)									
		$4 \cdot I_{P1} \rightleftharpoons II_{P1} + II_{OP1}$							
		Vacuum		Water		Net diuron			
$II_{P1} + II_{OP1}$		100		100		100			

^a Experimental value

As can be seen, the environment of diuron has a drastic effect on its estimated conformer distribution. Thus, the COSMO-RS population analysis (Table 4) shows that the planar forms ($I_{P1} + I_{P2}$) are dominant in gas phase, with a relative occurrence of 82% in moles, in reasonable agreement with previous high level *ab initio* calculations [30]. In contrast, COSMO-RS simulations predict that out-of-plane diuron structures ($I_{OP1} + I_{OP2}$) are the most abundant forms in aqueous solution, with a relative occurrence of 60% in moles (Table 4). The later conclusion is consistent with previous computational results in literature relative to clusters of diuron and water molecules, which revealed the formation of hydrogen bonds affecting the geometry of the most stable conformations with the loss of planarity [30]. Similarly, a significant relative population of the out-of-plane diuron structures ($I_{OP1} + I_{OP2}$) is predicted in net diuron environment (see Table 4), in agreement with experimental evidences from diuron solid state X-Ray spectroscopy, which showed a non-planar conformation with the amide group twisted 29.4° from the ring plane [31]. Fontecha-Camara et al. [10] suggested that the increase of adsorption capacity at higher temperatures is due to the weakness of the hydrogen bonds formed among water and solute molecules. We have used COSMO-RS to predict the effect of temperature on the $I_{P1} \rightleftharpoons I_{OP1}$ equilibrium (Eqs. (9) in Table 4). The results depicted in Fig. 5

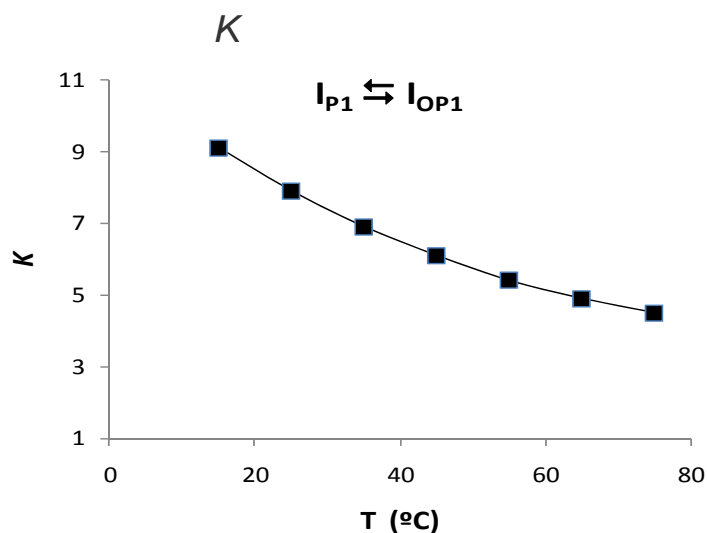


Fig. 5. COSMO-RS prediction of the temperature dependence of the equilibrium constant for planar (I_{P1}) to non-planar (I_{OP1}) conformational change of isolated diuron molecules in water.

Show an increase of the population of the less-stable-in-water planar I_{P1} structures when temperature increases. Therefore, COSMO-RS analysis supports the higher presence of planar conformers of solute in aqueous solution as temperature increases, which can contribute to the higher diuron uptake thanks to a better accessibility to the AC pores. To support the presence of different conformers is solution ^1H -NMR spectra were obtained (**Fig. 6**). The most relevant peak is located around 7.5 ppm; it corresponds to aromatic hydrogen atoms (H1) and shows two signals. As temperature increases the relative intensity of the signals is interchanged, indicating a change in the dominant population of conformers. Theoretical calculations of ^1H -NMR data (**Fig. 5**) show that the shift is coherent with an increase in the population of planar conformers, which have a higher chemical shift due to higher shielding.

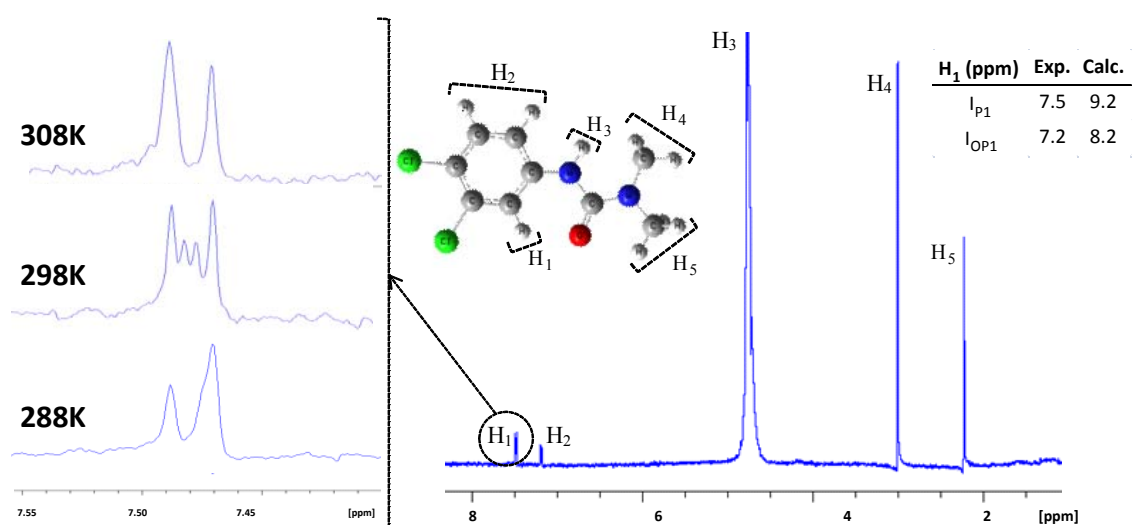


Fig. 6. ^1H -NMR spectrum for diuron in deuterium oxide at different temperatures ($C = 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

One significant advantage of the COSMO-RS methodology is that it provides the 3D molecular surface polarity distributions of compounds, visualized in the histogram function σ -Profile. Basis COSMO-RS model, the σ -Profile of a given compound includes the main chemical information necessary to predict its possible intermolecular interactions in a fluid [21]. **Fig. 7a** presents the σ -Profile of the I_{P1} diuron structure, which is dominated by a series of overlapped peaks in the $-0.0082 < \sigma < 0.0082 \text{ e}/\text{\AA}^2$ region, characteristic of non-polar compounds. The non-polar regions of the surface of the molecule are represented by green colour (aromatic group), with a tendency to blue-green around the hydrogen atoms of methyl groups and to yellow-green for the chlorine atoms. Likewise, the diuron molecule shows strongly negative polar regions corresponding to electron lone-pairs of the oxygen atom (peak located at $+0.016 \text{ e}/\text{\AA}^2$) and strongly positive polar hydrogen atom around N-H group (peak located at $-0.018 \text{ e}/\text{\AA}^2$), which are represented by respectively deep red and blue color in **Fig. 7a**. Therefore, oxygen and N-H groups can be considered as strongly polar and potentially hydrogen bond acceptors and donors, respectively. In addition, COSMO-RS methodology provides the σ -Potential of a molecule, which describes the affinity of the compound to interact with other molecules of charge density [$p^X(\sigma)$] and with polarity σ . As shown in **Fig. 7b**, the diuron structure will establish strongly attractive interactions with both acidic and basic groups and, in a minor extent, with non-polar structures as aromatic rings.

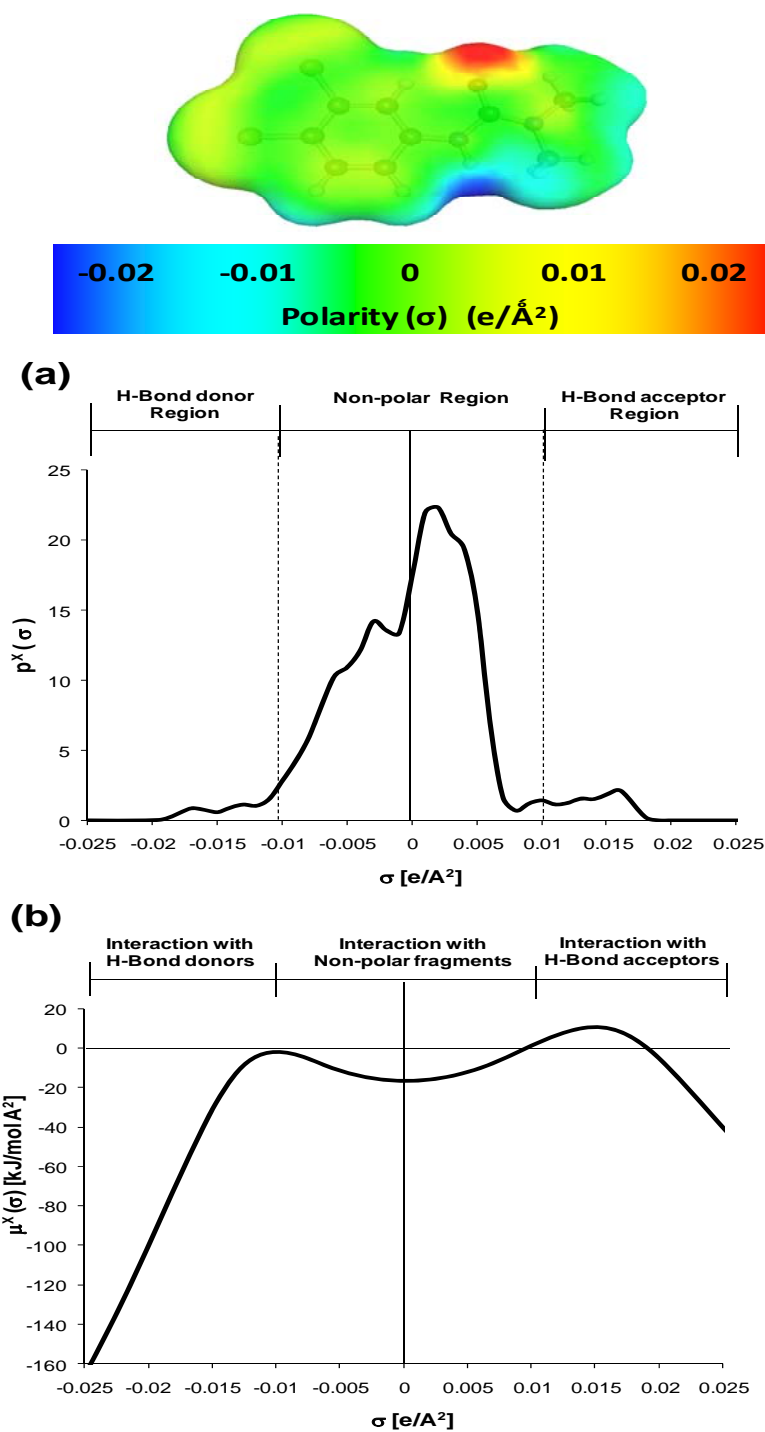


Fig.7. (a) σ -Profile and (b) σ -Potential for I_{P1} molecular structure of diuron.

Therefore, COSMO-RS describes diuron as a non-polar aromatic compound with a remarkable amphoteric character. In fact, diuron presents an extremely low solubility in water, as indicated by both experimental and COSMO-RS-predicted data (see **Table 5**), but pK_a and pK_b

values very close to that of water (see **Table 6**). Thus, the possibility of intermolecular hydrogen bonding between both acidic and basic atomic groups of diuron molecules (as those net-crystalline interactions evidenced in solid diuron by X-Ray spectroscopy [31]) may imply the existence of energetically favored diuron aggregates in water solution. In order to analyze this hypothesis, molecular aggregates of diuron dimmers referred as II_{P1} and II_{OP1} in **Fig. 4** were optimized at B3LYP/6-31++G** computational level. Subsequently, the Gibbs free energies and equilibrium constants for the formation of diuron dimmers (Eqs. (11) and (12) in **Table 4**) were calculated by COSMO-RS in different media (water, net diuron and AC) to introduce the environment effects in the simulation. As can be seen, the presence of diuron aggregates is thermodynamically favored in all environments the simulated. Therefore, computational results indicate the need of considering different conformations and both isolated and aggregated diuron species to analyze the behavior of this compound in adsorption from aqueous solution. For this purpose, a detailed thermodynamic analysis of solvent-solute-adsorbate/adsorbent interactions has been carried out by COSMO-RS model in order to achieve a deeper insight into the adsorption of diuron from water by AC. Firstly, computational prediction of the partition coefficients between the AC and aqueous phases ($P_{\text{AC/H}_2\text{O}}$) for the different molecular structures of diuron potentially present in water solution was performed, since this parameter has been demonstrated to increase with the AC affinity for different solutes [20]. As can be seen in **Table 5**, higher $P_{\text{AC/H}_2\text{O}}$ values were obtained for planar (I_{P1} and I_{P2}) structures than for out-of-plane (I_{OP1} and I_{OP2}) conformations. This reveals stronger interactions between the AC surface and the I_{P1} and I_{P2} solute structures, but also the loss of effective interactions between planar diuron structures and the solvent molecules, as confirmed by the computed values of excess enthalpy (H_{E}) of binary solute-solvent mixtures (**Table 5**). Thus, the higher uptake at high temperature is not only ascribed to the higher population of planar structures and their shape, but also by the higher affinity of planar conformers for the activated carbon. It is remarkable that the experimental solubility of diuron in water is within the values calculated by COSMO-RS for the different possible structures (**Table 5**).

Table 5. COSMO-RS thermodynamic calculations for binary and ternary systems.

298K	Solubility in H ₂ O (mg L ⁻¹)	P _{AC/H₂O}	H _E Diuron-H ₂ O (kcal mol ⁻¹)
I _{P1}	23	251	0.13
I _{P2}	22	251	0.12
I _{OP1}	45	50	-0.06
I _{OP2}	51	25	-0.09
II _{P1}	2 · 10 ⁻³	6310	0.21
II _{OP1}	1 · 10 ⁻³	398	0.12
298K	P _{II-P1 / H₂O}	P _{II-OP1 / H₂O}	
I _{P1}	398	398	
I _{OP1}	100	126	

^a Experimental value**Table 6** - COSMO-RS calculated values of pK_a, pK_b and pK_{eq} for water and diuron compounds at 298 K.

pK _a		pK _b		pK _{eq}	
H ₂ O ⇌ OH ⁻ + H ⁺	15.5 (15.7) ^a	H ₂ O + H ⁺ ⇌ H ₃ O ⁺	-1.5 (-1.7) ^a	H ₂ O ⇌ OH ⁻ + H ₃ O ⁺	14 (14) ^a
I _{P1} ⇌ I _{P1} ⁺ + H ⁺	16.1	I _{P1} + H ⁺ ⇌ IH _{P1} ⁺	-2.8	I _{P1} ⇌ I _{P1} ⁺ + IH _{P1} ⁺	13.2

^a accepted value

The dramatic increase of adsorption in the high concentration range of the isotherm (see **Fig. 2a**) has been assigned in the literature to multilayer adsorption [9], where the interactions between the solute and the adsorbed molecules are of importance to accomplish effective adsorption. As indicated before, the previous works by Fontecha-Cámara et al. [10] did not report the occurrence of multilayer adsorption of diuron for experiments at pH 7 in buffered medium. The pH may be a determining factor for the formation of diuron aggregates and thus leading to cooperative adsorption.

In order to evaluate the role of the diuron aggregates in AC adsorption, COSMO-RS was applied to calculate the solubility of II_{P1} and II_{OP1} diuron structures and their partition coefficients between AC and water (**Table 5**). The values of P_{AC/H₂O} calculated for diuron aggregates are significantly higher (398-6310) than those obtained for isolated diuron molecules (25-252).

Therefore, the adsorption of diuron aggregates by AC is clearly favored respect to completely solvated diuron molecules. To assess the role of cooperative adsorption basis on solute-adsorbate interactions, the partition coefficient of diuron I_{P1} and I_{OP1} molecules between

diuron aggregates adsorbed on AC and the water phase (P_{II-P1/H_2O} and P_{II-OP1/H_2O}) were computed. As can be seen in **Table 5**, the resulting values suggest a slightly higher affinity of the solute for the adsorbate than for the AC surface. Therefore, COSMO-RS results support the occurrence of cooperative adsorption with formation of multilayer associated to the presence of diuron aggregates in aqueous solution and/or in the multilayer. The results in **Table 4** indicate that the formation of II_{P1} and II_{OP1} structures is thermodynamically favored in water, AC and diuron environments, however the occurrence in water is not expected as can be seen from the low solubility predicted. Moreover, the experimental 1H -NMR spectra of diuron solutions in deuterium oxide do not show changes as diuron concentration increases (Fig. 8). On the other hand, the shift from L-3 to S-3 type isotherms as the temperature increases from 15 to 45°C (**Fig. 2b**) may also be interpreted as the result of stronger solute-adsorbate interactions for planar structures (higher P_{II-P1/H_2O} values in **Table 5**).

The influence of pH on the occurrence of cooperative adsorption during the adsorption of diuron on AC is of importance. As it was commented above the runs carried out at pH 7 did not show evidences of multilayer formation and the isotherms showed a S-2 type pattern. This behavior has also been reported by Fontecha-Camara et al. [10], although in this case L2-type adsorption isotherms were observed. In the case of the adsorption runs where pH was not controlled, both in the current work and other works [3, 4] adsorption isotherms of L-3 or S-3 type were observed. Taking into account the estimated values of pK_a and pK_b (**Table 4**), a pH of 6.6 is predicted for the diuron aqueous solution, in reasonable agreement with the experimental value (6.1). Therefore, the equilibrium for the autoprotolysis of diuron ($I_{P1} \rightleftharpoons I_{P1}^- + IH_{P1}^+$) in water solution buffered at pH 7 is displaced toward the anionic species, which has lost the amphoteric character, disfavoring the cooperative adsorption associated to solute-adsorbate interactions. This can be observed in the absence of multilayer formation and in the S type pattern of the isotherm. On the contrary, when the pH was adjusted to a value of 3 the displacement of equilibrium to neutral diuron species was much higher, favoring the diuron-diuron and diuron-AC interactions, as can be seen from the increase in uptake, especially in the region of the isotherm corresponding to the formation of the multilayer.

4. Conclusion

A computational approach based on the quantum chemical COSMO-RS method was developed to analyze the unusual behavior observed for adsorption of diuron from aqueous

solution onto AC. The experimental results obtained showed that the increase of temperature led to a higher uptake of diuron both at monolayer and at multilayer. The influence of temperature on the interactions between solute-adsorbate-adsorbent was also observed in the pattern of the isotherms within the low concentration range, with a shift from L-3 to S-3 type isotherms as temperature increased. COSMO-RS results indicate the occurrence of different conformers and aggregates of the diuron molecule, whose population in solution mainly depends on temperature and concentration. Based on COSMO-RS predictions of partition coefficient of the different diuron molecular structures between solvent-adsorbent and solvent-adsorbate phases, a better understanding was achieved of the unusual effect of temperature on the adsorption capacity of AC as well as an explanation of the shape of the isotherms.

Nomenclature:

C_0	Adsorbate initial concentration ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
C_e	Equilibrium concentration ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
C_s	Adsorbate monolayer saturation concentration ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
E	Mean free energy (KJ.mol^{-1})
C_{BET}	BET equation equilibrium constant, C_e
K_1	GAB equation equilibrium constant for the first layer ($\text{L}.\mu\text{mol}^{-1}$)
K_2	GAB equation equilibrium constant for the second layer ($\text{L}.\mu\text{mol}^{-1}$)
K_F	Freundlich isotherm constant ($\mu\text{mol}^{(1-n)}.\text{L}.\text{g}^{-1}$)
K_L	Langmuir isotherm constant ($\text{L}.\mu\text{mol}^{-1}$)
q_0	Maximum monolayer coverage capacity ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
q_e	Capacity at equilibrium ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
q_m	Maximum adsorption capacity on the first layer ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
q_s	Theoretical isotherm saturation capacity ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
β	Dubinin–Radushkevich isotherm constant ($\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}$)
ε	Dubinin–Radushkevich isotherm constant

References

- [1] C. Radovic, L.R. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, *Chemistry and Physics of Carbon*. (2000) (in Marcel Dekker, New York).
- [2] A. Derylo-Marczewska, A.W. Marczewsk, S.Z. Winter, D. Sternik, Studies of adsorption equilibria and kinetics in the systems, Aqueous solution of dyes–mesoporous carbons, *Appl. Surf. Scie.* 256 (2010) 5164-5170.
- [3] S. Giacomazzi, N. Cochet, Environmental impact of diuron transformation, a review, *Chemosphere.* 56 (2004) 1021-1032.
- [4] E.M. Thurman, K.C. Bastian, T. Molhagen, Occurrence of cotton herbicides and insecticides in playa lakes of the high plains of west Texas, *Sci Total Environ.* 248 (200) 189-200.
- [5] P.G. Green, T.M. Young, Loading of the herbicide diuron into the California water system, *Environ. Eng. Sci.* 23 (2006) 545-551.
- [6] D.J. Lapworth, D.C. Gooddy, Sources and persistence of pesticides in a semi-confined chalk aquifer of southeast England, *Environ. Pollut.* 144 (2006) 1031-1044.
- [7] E. Erikson, A. Baun, P.S. Mikkelsen, A. Ledi, Risk assessment of xenobiotics in stormwater discharged to Harrestrup, *Desalination.* 215 (2007) 187-197.
- [8] L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodriguez, Hydrodechlorination of diuron in aqueous solution with Pd, Cu and Ni on activated carbon catalysts, *Chem. Eng. J.* 163 (2010) 212-220.
- [9] O. Bouras, J.C. Bollinger, M. Baudu, H. Khalaf, Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays, *Appl. Clay Sci.* 37 (2007) 240-250.
- [10] M.A. Fontecha-Camara, M.V. Lopez-Ramon, M.A. Alvarez-Merino, C. Moreno-Castilla, Temperature Dependence of Herbicide Adsorption from Aqueous Solutions on Activated Carbon Fiber and Cloth, *Langmuir.* 22 (2006) 9586-9590.

- [11] M.A. Fontecha-Camara, M.V. Lopez-Ramon, M.A. Alvarez-Merino, C. Moreno-Castilla, About the endothermic nature of the adsorption of the herbicide diuron from aqueous solutions on activated carbon fiber, *Carbon*. 44 (2006) 2335–2338.
- [12] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.* (1960) 3973–3993.
- [13] A. Klamt, *COSMO-RS: From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design*. Elsevier: Amsterdam. (2005).
- [14] Peters, M.; Zavrel, M.; Kahlen, J.; Schmidt, T.; Ansorge-Schurnacher, M.; Leitner, W.; Buechs, J.; Greiner, L.; Spiess, A. C., Systematic Approach to Solvent Selection for Biphasic Systems with a Combination of COSMO-RS and a Dynamic Modeling Tool. *Engineering in Life Sciences* 2008, 8 (5), 546-552.
- [15] Freire, M. G.; Neves, C. M. S. S.; Carvalho, P. J.; Gardas, R. L.; Fernandes, A. M.; Marrucho, I. M.; Santos, L. M. N. B. F.; Coutinho, J. A. P., Mutual Solubilities of water and hydrophobic ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B* 2007, 111 (45), 13082-13089.
- [16] Banerjee, T.; Verma, K. K.; Khanna, A., Liquid-liquid equilibrium for ionic liquid systems using COSMO-RS: Effect of cation and anion dissociation. *Aiche Journal* 2008, 54 (7), 1874-1885.
- [17] Ortega, J.; Marrero, E.; Palomar, J., Description of thermodynamic behavior of the systems formed by alkyl ethanoates with 1-chloroalkanes using the COSMO-RS methodology contributing with new experimental information. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2008, 47 (9), 3253-3264.
- [18] Klamt, A.; Eckert, F.; Diedenhofen, M.; Beck, M. E., First principles calculations of aqueous $pK(a)$ values for organic and inorganic acids using COSMO-RS reveal an inconsistency in the slope of the $pK(a)$ scale. *Journal of Physical Chemistry A* 2003, 107 (44), 9380-9386.
- [19] Lemus, J.; Palomar, J.; Francisco Heras; Gilarranz, M.A.; Rodríguez, J.J. Developing criteria for the recovery of ionic liquids from aqueous phase by adsorption with activated carbon. *Separation and Purification Technology* (2012) D.O.I. j.seppur.2012.02.027

- [20] Palomar, J.; Lemus, J.; Gilarranz, M.A.; Rodríguez, J.J. Adsorption of ionic liquids from aqueous effluents by activated carbon. *Carbon* 47 (2009) 1846-1856.
- [21] Mehler C, Klamt A, Peukert W. Use of COSMO-RS for the prediction of adsorption equilibria. *AIChE J* 48 (2002) 1093-99.
- [22] Mehler C, Peukert W. Adsorption from aqueous solutions: Comparison of different theoretical strategies to predict the Henry's law coefficients. *Chem Eng Tech* 24 (2001) 789-94.
- [23] Frisch M.J., G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V.Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian03, revision B.05; Gaussian, Inc, Wallingford, CT. (2004).
- [24] C.J. Sosa, B.C. Andzelm, E. Elkin, K. Wimmer, D. Dobbs, D.D. Dixon, A local density functional study of the structure and vibrational frequencies of molecular transition-metal compounds, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 6630-6636.
- [25] F. Eckert, A. Klamt, A. COSMOtherm, Version C2.1, Release 01.08; COSMOlogic GmbH & Co. KG. Leverkusen, Germany. <http://www.cosmologic.de>. (2006).
- [26] B.C. Lippens, J.H. de Boer, Studies on pore systems in catalysts: V. The t-method, *J Catal.* 4 (1965) 319–25.
- [27] C. Valenzuela-Calahorra, E. Cuerda-Correa, A. Navarrete-Guijosa, E. Gonzalez Pradas, Application of a Single Model to Study the Adsorption Kinetics of Prednisolone on Six Carbonaceous Materials, *Journal of Colloid and Interface Science.* 248 (2002) 33–40.

- [28] L.M.Cotoruelo, M.D.Marqués, J.Rodríguez-Mirasol, J.J. Rodríguez, T.Cordero. Cationic dyes removal by multilayer adsorption on activated carbon from lignin, *J.Porous.Mater.* 18 (2011) 693-702.
- [29] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Eng. Chem.* 156 (2010) 2–10.
- [30] H.F. Dos Santos, P.J. O'Malley, W.B. De Almeida, Gas phase and water solution conformational analysis of the herbicide diuron (DCMU): an ab initio study, *Theor. Chem. Acc.* 99 (1998) 301-311.
- [31] G. Pfefer, R. Boistelle, Experimental and theoretical morphologies of diuron, N'-(3,4-dichlorophenyl)-N,N-dimethylurea, *Acta Crystallogr B* 52 (1996) 662-667.

Paper IV

**IDENTIFICATION OF BY-PRODUCTS AND TOXICITY
ASSESSMENT IN AQUEOUS-PHASE
HYDRODECHLORINATION OF DIURON WITH
PALLADIUM ON ACTIVATED CARBON CATALYSTS**

IDENTIFICATION OF BY-PRODUCTS AND TOXICITY ASSESSMENT IN AQUEOUS-PHASE HYDRODECHLORINATION OF DIURON WITH PALLADIUM ON ACTIVATED CARBON CATALYSTS

M. Al Bahri, L. Calvo, A.M. Polo, M.A. Gilarranz, A.F. Mohedano, J.J. Rodriguez

Chemosphere, Volume 91, Issue 9, May 2013, Pages 1317-1323

Abstract

The hydrodechlorination (HDC) of diuron in aqueous phase with hydrogen using two different activated carbon-supported Pd catalysts was studied. A commercial activated carbon (CAC) and one prepared by chemical activation of grape seeds with phosphoric acid (GS) were evaluated as supports, being the catalysts tested in a wide range of temperature (30–100 °C) and space–time (78–311 kg_{cat} h mol⁻¹). Diuron conversion was above 70% under all the conditions tested. The Pd catalyst supported on GS showed the highest activity in terms of diuron conversion within the temperature range studied, allowing nearly complete conversion above 50 °C. However, a gradual loss of activity with time was observed for this catalyst. A complete route of hydrogenation of diuron was elucidated. Two reaction routes one leading to fenuron and another to aniline were identified. As the temperature and space–time were increased, the formation of fenuron (via monuron) was found to be favored. The toxicity of the reaction products was evaluated, being the route to fenuron and monuron, the one giving rise to a significant decrease of ecotoxicity.

1. Introduction

Though the use of herbicides becomes frequently indispensable for agricultural practices they also represent a quality risk factor because these substances are generally toxic and non-biodegradable. They may lead to contamination of surface and ground water by drift, runoff, drainage and leaching. Surface water contamination may have ecotoxicological effects for aquatic flora and fauna and for human health (Cerejeira et al., 2003). The phenylurea herbicides are an important group of pesticides that are used predominantly in either pre- or post-emergence treatment of cotton, fruit or cereal or other agricultural crops (Giacomazzi and Cochet., 2004). One of the most widely used members of this group, diuron (3-[3,4-(dichlorophenyl)-1,1dimethylurea]) is also used as a broadspectrum herbicide in urban and industrial areas, as an active ingredient in antifouling boat paints, and in algacide formulations used in fountains and aquaculture (Sorensen et al., 2008). Undesirable side effects such as toxicity and carcinogenicity confer to diuron the character of hazardous pollutant whose presence in water has to be carefully controlled since diuron is considered a priority substance according to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and the environmental quality standard for diuron is $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$. It is also listed on the Contaminant Candidate List 3 of the USEPA which identifies drinking water contaminants for potential regulation in the future. Although the use of diuron is restricted in some countries, ground water contamination is characterized by having a strong inertia, which may cause a continuous exposure for long periods of time.

In view of this, it is advisable to develop technologies allowing the degradation of this type of organic pollutants. Although biological treatment is often the optimum wastewater treatment, both in economical as well as in ecological terms (Farre et al., 2008), it cannot be used to remove effectively phenylurea herbicides from water due to their biorecalcitrant character and the long time required for degradation (Vicente et al., 2011; Tan et al., 2012). Therefore, in the case of non-biodegradable or toxic wastewater sources, alternative treatments have to be used.

Catalytic hydrodechlorination (HDC) is an emerging and promising technique for detoxifying aqueous wastes containing aromatic chlorinated compounds. Moreover, this technique can be considered as simple and effective since operates at low temperature and pressure, leads in general to less harmful products than the starting pollutants, and is effective within a wide range of concentrations (Keane, 2005; Calvo et al., 2006; Diaz et al., 2011). In spite of the fact that HDC does not provide the complete destruction of the pollutants, the non-biodegradable and toxic products lose their toxicity and improve their biodegradability upon this treatment. Thus, it can be used as first step to generate an effluent able to be treated in a biological plant.

Much of the success of HDC lies on the type of catalyst used: active phase and support. The majority of the HDC studies in the literature have used noble metals as active phase, being Pd the most active. Ni and Cu are two interesting candidates for promoting HDC, and in a previous work we have reported on the reasonably good activity of Ni and Cu catalysts capable of yielding conversion values in the range of 80–93% in the HDC of both alachlor and diuron, chloroacetanilide and phenylurea herbicides, respectively (Calvo et al., 2008, 2010). Alumina and activated carbon are the supports more used in HDC studies (Shekar et al., 2004). Activated carbon is of interest as catalyst support because it can satisfy most of the desirable properties required for a suitable support, i.e. high surface area, high porosity and low reactivity (Gurrath et al., 2000; Radovic et al., 2001). Moreover, the porous structure and the surface chemistry of activated carbon can be tailored as required for a given application. Thus, metal dispersion and metal-support interactions can be controlled in some extent as needed (Calvo et al., 2006).

This paper presents the results of aqueous phase HDC of diuron with hydrogen using activated carbon-supported Pd catalysts. A complete route of hydrogenation was elucidated, identifying the products generated upon the process. Since the degradation products can also represent an environmental problem, the toxicity of them was evaluated using the Microtox test (ecotoxicity) and a respirometric technique. The Microtox system using the bioluminescent bacterium *Vibrio fischeri* is a widely used standardized test which is cost-efficient, non time-consuming and requires little substance for several replicate tests (Tixier et al., 2002). Respirometric analysis is a biological method that is widely used in wastewater characterization. This methodology is based on the oxygen uptake rate (OUR). OUR measurements in batch reactors have been used extensively not only for the fractionation of biodegradable organic matter, but also for the assessment of toxicity (Ren, 2004; Tomei et al., 2004) and biodegradability (Brouwer et al., 1998; Mathieu and Etienne, 2000; Boursier et al., 2005; Gatti et al., 2010). Upon such biological assays, it is possible to ascertain whether diuron-bearing wastewaters treated by HDC are suitable for further biological treatment.

2. Experimental

2.1. Preparation and characterization of the catalysts

Two activated carbons were used as supports: a commercial activated carbon (CAC) supplied by Merck and an own-made activated carbon (GS) prepared in our lab by chemical activation of grape seeds with phosphoric acid. Grape seeds were pretreated with 5 vol.% sulfuric acid for 24 h in order to remove oils and improve wettability. Then, they were rinsed with water

until neutrality and absence of sulfate in the liquid phase, dried overnight at 120 °C and stored for further activated carbon preparation.

Pretreated seeds were impregnated with 7.7 M phosphoric acid solution at 85 °C for 2 h under stirring (150 rpm). After impregnation the sample was dried overnight at 120 °C. Carbonization of impregnated sample was carried out in a vertical quartz-tube furnace (4.8 cm id, 50 cm length) at 500 °C for 2 h under a continuous nitrogen flow of 100 N mL min⁻¹. The activation temperature was reached at 10 °C min⁻¹ heating rate. Finally, the carbonized sample once cooled under N₂ flow was washed with water under reflux for 12 h. More details about the preparation of GS can be found elsewhere (Al Bahri et al., 2012). Before use CAC was subjected to an oxidative treatment with nitric acid by boiling 1 g of carbon in 10 mL of a 6 N solution for 20 min (Prado-Burguete et al., 1989).

The Pd catalysts were prepared by incipient wetness impregnation with a solution of 9.4 g L⁻¹ PdCl₂ in 0.1 N HCl at room temperature. All catalysts were adjusted to nominal Pd load of 0.5 wt.% from a solution volume exceeding by 30% the pore volume of the support. Impregnation was followed by overnight drying at 100 °C, calcination at 200 °C and reduction under with hydrogen at 100 °C for 1.5 h.

The porous structure of the activated carbons and the catalysts was characterized by N₂ adsorption–desorption at 77 K (Autosorb - 1 Quantachrome). The BET equation was used to obtain the surface area and the t-method for micropore volume and external or nonmicropore surface area. The difference between the volume of N₂ adsorbed at 0.95 relative pressures (as liquid) and the micropore volume was taken as the mesopore volume. The amount of oxygen surface groups of the supports was determined by temperatureprogrammed desorption (TPD), heating 0.1 g of the AC sample up to 1100 °C in a vertical quartz tube under continuous N₂ flow of 1 NL min⁻¹ at a heating rate of 10 °C min⁻¹. The evolved amounts of CO and CO₂ were analyzed by means of a non-dispersive infrared absorption analyzer (Siemens, model Ultramat 22).

2.2. Reaction setup and experimental procedure

HDC experiments were conducted in a trickle bed reactor (stainless steel; 9 mm id and 245 mm length) with control of temperature, pressure, liquid flow and gas flow. The runs were performed at different temperatures within the 30-100 °C range and the pressure was fixed at 142 kPa in all cases. An aqueous solution of diuron (25 mg L⁻¹) was continuously fed between 0.25 and 1.0 mL min⁻¹ flow-rate allowing to cover different space-time values in the range of 78–311

$\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h mol}^{-1}$. A mass of catalyst of 0.5 g was always used with a particle size between 1 and 2 mm. Hydrogen was introduced in the reactor with a flow rate of 50 N mL min^{-1} . Before each HDC run the catalyst was saturated with diuron in order to minimize the effect of adsorption, to improve wetting and to reduce the time required to reach steady state. Once the runs were started, samples of the exit stream were taken at regular intervals of time. Conversion and selectivity for given operation conditions are referred to steady state of the reactor.

2.3. Analytical methods

The stream exiting the reactor was analyzed by HPLC/DAD (Prostar, Varian) using a C18 column as stationary phase and a mixture of acetonitrile and water (1:1, v/v) at 1.0 mL min^{-1} as mobile phase and by GC/MS (Saturn 2100 T, Varian) using a 30 m long \times 0.25 mm id capillary column (Meta X5 Tracsil 5) coupled with solid-phase microextraction. The quantification of chloride ion was performed by ion chromatography (Metrohm 790 Personal IC). Total organic carbon (TOC) was measured using a TOC analyzer (Shimadzu, TOC VSCH). The content of Pd in the reactor effluent was determined by total reflection X-ray fluorescence (TXRF), using a TXRF EXTRA II spectrometer.

The ecotoxicity of the liquid samples was determined by means of a bioassay following the standard Microtox test procedure (based on the decreasing of light emission by the marine bacterium *V. fischeri*). A Microtox M500 Analyzer (Azur Environmental) was used. The inhibition of the light emitted by the bacteria was measured after 15 min of contact time and expressed as ecotoxicity units (TU), which correspond to the dilution factor that must be applied to the sample in order to obtain a 50% inhibitory effect. Also, the results were expressed as EC_{50} for pure compounds, defined as the effective concentration that causes 50% reduction. Respirometric assays were carried out in a liquid-static-static respirometer using unacclimated biological sludge at an initial concentration of $350 \text{ mg VSS L}^{-1}$. The equipment recorded directly the SOUR profiles. Operation temperature was controlled by means of a thermostatic bath within the 20–25 °C range. Toxicity of diuron and the main reaction products was evaluated by using a modification of the method proposed by Ricco et al. (2004), based on the OECD 209 (OECD, 1993) respiration inhibition test for activated sludge.

The procedure consisted in short-term respirometric measurements using an easily biodegradable substrate (sodium acetate) alone or together with the target compound. In each run, the reactor was aerated up to oxygen saturation. Then aeration was stopped and oxygen concentration decay was recorded for 15 min in order to obtain the endogenous respiration rate.

The target compound was then added and the SOUR recorded. The test was repeated adding increasing concentrations of toxicant. EC_{50} was then determined from the inhibition percentage as described by Polo et al. (2011). Biodegradability assays for the effluents of the HDC runs were performed using the same respirometer and VSS concentration. The activated sludge was maintained overnight in saturation and aeration to ensure only endogenous activity and in order to avoid dilution it was centrifuged and directly added to the sample along with mineral media. Biodegradability was measured from the evolution of TOC and the SOUR profile during 24 h, thus analyzing both the mineralization and the activity of the microorganisms.

3. Results and discussion

3.1. Activity and stability of the catalysts

The results of diuron HDC experiments with the CAC-Pd catalyst are shown in **Fig. 1a**. As can be seen, the runs performed at 30 °C yielded a fairly low diuron conversion (less than 80%), even at space–time as high as 310 kg_{cat} h mol⁻¹. However, when the reaction temperature was increased up to 50 °C a substantial increase of diuron conversion was achieved. Beyond 50 °C the effect of temperature on the activity of the catalyst was markedly less important. Therefore, the use of temperatures above 50 °C would not be advisable. Regarding the space–time, a pronounced effect was observed within the range of 78–156 kg_{cat} h mol⁻¹ and no substantial increase of conversion was observed at higher values. The Pd leaching was negligible in all the cases.

The effect of the support was investigated using a GS-based catalyst with a similar Pd content at the lowest space–time value (**Fig. 1b**). Diuron conversion was always higher with the GS-Pd catalyst within the temperature range tested, achieving nearly 100% at temperatures above 50 °C in spite of the low space–time used.

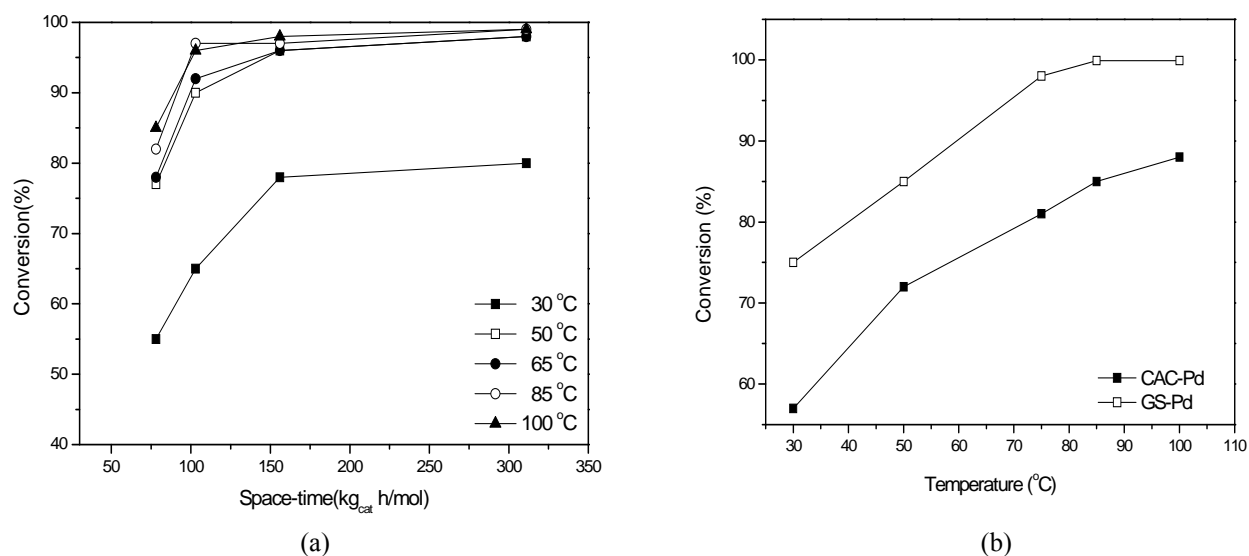


Fig. 1. Diuron conversion vs space–time at different temperatures with the CAC-Pd catalyst (a), and diuron conversion vs temperature with the CAC-Pd and GS-Pd catalysts at 78 $\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h mol}^{-1}$ space–time (b).

The porous structure of the activated carbons used as supports and the two catalysts prepared are reported in **Table 1**, evidencing some important differences between the two activated carbons. The own prepared GS shows a higher BET surface area accompanied by a significantly higher contribution of mesoporosity, so that the external or non-microporous surface area represents almost 25% of the BET surface area. Nevertheless, the introduction of the active metal reduces significantly the BET surface area, the external area and the mesopore volume of both catalysts, leading to more similar porous structures although the GS-Pd catalyst still maintains higher values of BET and external surface area. An important percentage of the Pd load of this catalyst must be deposited onto the mesopores looking of the dramatic reduction of the external or non-microporous surface area observed after Pd impregnation.

Table 1. Porous structure of the support and catalysts.

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	A_{ext} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	$V_{\text{micropore}}$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{mesopore} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
GS	1139	269	0.49	0.24
CAC*	933	18	0.38	0.16
GS-Pd	607	32	0.30	0.13
CAC-Pd	400	10	0.20	0.12

* After oxidation

The two catalysts tested showed differences in the pH of the aqueous slurry (1 g_{cat} per 100 mL), being 6.8 and 4.0 for CAC-Pd and GS-Pd, respectively. To learn more on the surface chemistry of the supports, TPD experiments were also carried out since TPD is a widely used technique to obtain information on the content surface oxygen groups (SOGs) of the activated carbons. The thermal decomposition of these groups releases CO and CO₂ at different temperatures depending of their nature, as it has been extensively described in literature (de la Puente et al., 1997; Aksoylu et al., 2001). Though the CO₂-TPD profiles and the amount of CO₂-evolving groups were quite comparable for both supports (984 and 1186 μmol g⁻¹ for CAC and GS, respectively), substantially higher amounts of CO-evolving groups were found for CAC (4393 μmol g⁻¹) than for GS (2406 μmol g⁻¹). Significant differences were observed in the CO profiles, the CAC support showing a higher presence of SOG of basic character such as carbonyls and quinones. Summarizing, the GS support has a more acidic character due to the nature of the groups formed upon the activation of grape seeds with phosphoric acid and this may also play some role in both the activity and stability of the catalyst prepared with that support. Although the nature of the SOG groups of GS favours the activity of GS-Pd in the first hours of time-on-stream, the acidic character of the support would be detrimental for the stability either by alteration of Pd particle dispersion and/or by HCl poisoning (Keane, 2011).

3.2. Identification of degradation products

Though there are some few studies in literature dealing with diuron HDC, no reference was found concerning the identification of reaction products, their persistence and impact. A route of hydrogenation of diuron is presented in **Fig. 2** resulting from the reaction byproducts identified in this work with the CAC-Pd as catalyst. As a consequence of diuron hydrolysis, 3,4-dichlorophenylisocyanate and the volatile species dimethylamine were formed. Such hydrolysis is related to the presence of hydrogen since it was not observed in experiments where hydrogen was replaced by nitrogen. 3,4-Dichlorophenylisocyanate can be rapidly converted to 3,4-dichloroaniline, whereas direct conversion of diuron to 3,4-dichloroaniline cannot be ruled out. 3,4-dichloroaniline is hydrodechlorinated to 4-chloroaniline and lastly to aniline. Under the experimental conditions used, diuron was hydrodechlorinated to monuron in a first stage and the reaction continues through HDC of monuron to fenuron. HCl was also produced in all the HDC stages.

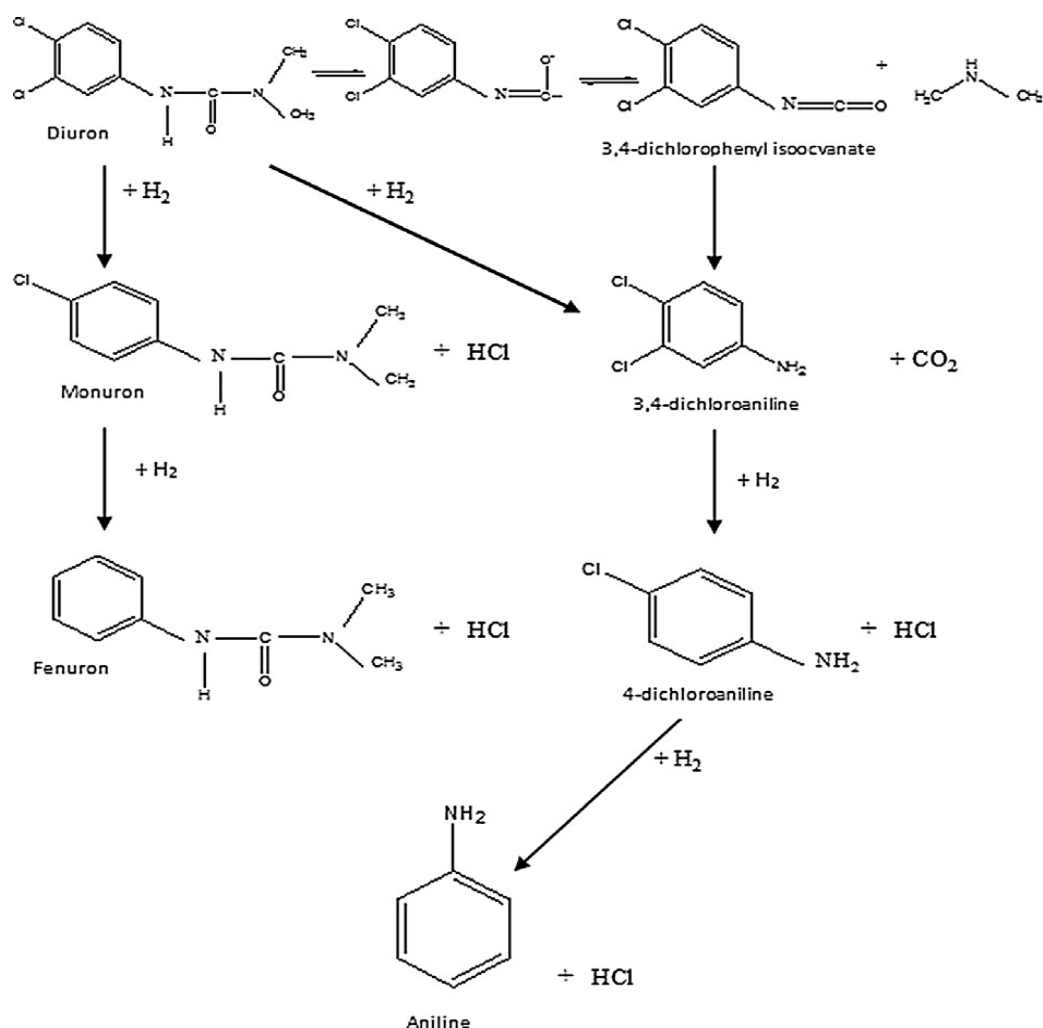


Fig. 2. Reaction scheme proposed for diuron HDC.

Once the reaction products were identified, their concentrations were determined in the effluent of a HDC experiment carried out at 50 °C and a space-time of 156 kg_{cat} h mol⁻¹ with the CAC-Pd catalyst. As can be seen in **Fig. 3**, once the steady state was reached (≈ 10 h) the major by-products were by far fenuron and monuron. 4-Chloroaniline and aniline were detected at values below 0.5 mg L⁻¹.

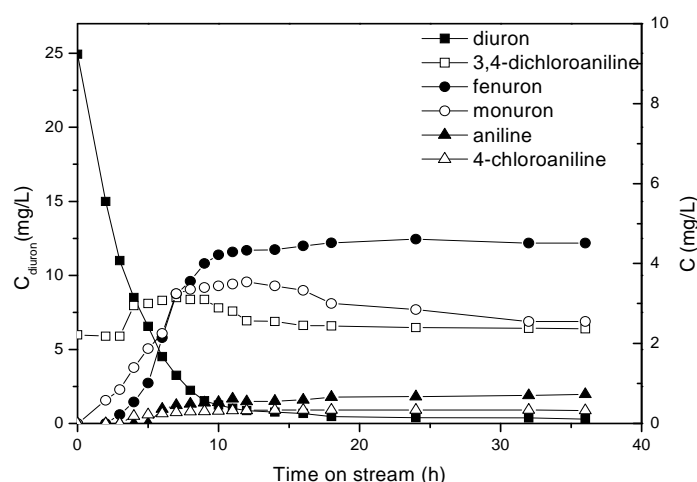


Figure 3. Distribution of reaction products upon time-on-stream in the HDC of diuron with the CAC-Pd catalyst (T : 50 °C, τ : 156 kg_{cat} h mol⁻¹).

The influence of temperature on the selectivity was investigated and the results are summarized in **Table 2**. As the temperature increases, the selectivity towards fenuron increases at the expense of decreasing monuron selectivity. In the same way, aniline formation is preferential in the route of degradation of diuron via hydrolysis to 3,4-dichlorophenylisocyanate. The selectivity towards 4-chloroaniline is practically constant while the selectivity towards 3,4-dichloroaniline is decreased. With regard to the effect of space-time on selectivity, the results showed that higher elevated space-times favored the formation of fenuron and aniline (**Table 2**). The SG-Pd catalyst led to the same degradation pathway as with CAC-Pd, being the results of selectivity also included in **Table 2**. Cl⁻ and TOC were also analyzed and the chlorine and carbon balances were always matched in more than 90%.

Table 2. Selectivity results (mmol of product per mmol of diuron converted) at different temperature and space-time with the CAC-Pd (a) and GS-Pd (b) catalysts.

Temperature (°C)	space-time (kg _{cat} h mol ⁻¹)	Conversion (%)	Selectivity				
			3,4- dichloroaniline	fenuron	monuron	4-chloroaniline	aniline
30 ^a	156	74	0.18	0.21	0.19	0.02	0.03
50 ^a	156	93	0.19	0.22	0.17	0.02	0.05
65 ^a	156	96	0.18	0.26	0.12	0.02	0.10
85 ^a	156	97	0.16	0.32	0.10	0.02	0.10
100 ^a	156	99	0.14	0.31	0.06	0.02	0.12
50 ^a	78	77	0.21	0.09	0.20	0.02	0.59
50 ^a	103	90	0.21	0.10	0.16	0.02	0.25
50 ^a	156	93	0.19	0.22	0.17	0.02	0.05
50 ^a	311	98	0.16	0.31	0.13	0.03	0.06
50 ^b	156	100	0.22	0.28	0.18	0.03	0.06

3.3. Toxicity and biodegradability evaluation

The toxicity values of diuron and the by-products identified from HDC with the CAC-Pd catalyst are collected in **Table 3** which includes the results of both Microtox and respirometric tests. The respirometric EC₅₀ values were higher in all the cases than those obtained from Microtox test, indicating that the resistance of activated sludge to these compounds is higher than the expected from the Microtox test, commonly used for ecotoxicity measurements.

Table 3. Toxicity values measured for the diuron and by-products from HDC.

Compound	EC ₅₀ (mg L ⁻¹)	Microtox test		Respirometric test
		Literature values	EC ₅₀ (mg L ⁻¹)	EC ₅₀ (mg L ⁻¹)
diuron	8	22	Farre et al., 2007	37
		58	Bogaerts et al., 2001	
		68	Tixier et al., 2002	
		86	Lapertot et al., 2008	
3,4-dichloroaniline	1	1	Tixier et al., 2002	4
		1	Bogaerts et al., 2001	
monuron	11	8	Cetkauskaite and Brazenaite, 2004	non inhibition
fenuron	12	---		85
4-chloroaniline	1	6	Villa et al., 2012	40
		16	Aruoja et al., 2011	
aniline	1	2	Parvez et al., 2008	98
		20	Weng et al., 2012	

The HDC route throughout the formation of monuron and fenuron is associated to a significant reduction of the respirometry-base toxicity which is indicative of an improvement of biodegradability upon HDC. The Microtox test confirmed the decrease of ecotoxicity upon diuron conversion to monuron and fenuron HDC, although the effect is lower than the observed by respirometry. On the opposite, HDC to 3,4-dichloroaniline, 4-chloroaniline and aniline leads to a significant increase of ecotoxicity as can be seen from the lower values of those reaction by-products compared to diuron.

Ecotoxicity of the treated effluent using CAC-Pd catalyst was measured in a range of temperature 30–100 °C was determined. All the experiments led to lower values (1–2 TU) than for the inlet 25 mg L⁻¹ diuron solution (3 TU) without significant differences with the temperature. A biodegradability test was carried out directly with the effluent from HDC of diuron (25 mg L⁻¹ aqueous solution with the CAC-Pd catalyst at 50 °C and 156 kg_{cat} h mol⁻¹ space–time. **Fig. 4** shows the respirometric profile together with that of reference pulse of an easily biodegradable substrate (sodium acetate). Although there was no degradation of the HDC effluent upon 24 h, it is interesting to point out that the endogenous respiration of the biomass was not affected and the respirometric parameters recovered their initial values (in terms of respiration rate and accumulated oxygen consumption) with a new pulse of sodium acetate after 24 h contact time of

the activated sludge with the effluent tested. This suggests that the HDC effluent could be discharged to waste water treatment plant without damaging the biological system.

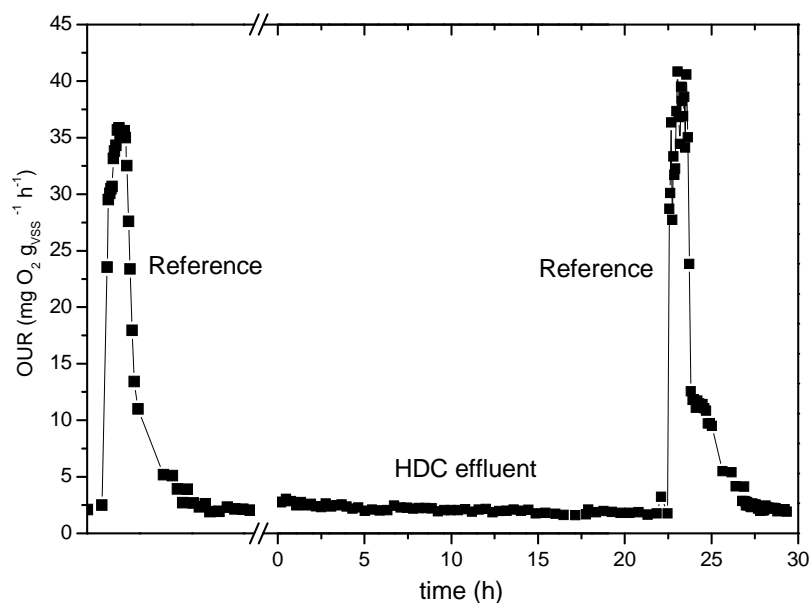


Fig. 4. Respirometric profile obtained in the fast biodegradability test of the effluent from HDC of diuron with CAC-Pd catalyst.

4. Conclusions

Two different activated carbon-supported Pd catalysts have been tested in aqueous-phase diuron HDC, reaching conversions always higher than 70%. The Pd catalyst supported on the activated carbon prepared in our lab by phosphoric acid activation of grape seeds (GSs) showed the highest activity in terms of diuron conversion within the temperature range studied, achieving the complete conversion above 50 °C. Nevertheless, a gradual loss of activity upon time on stream was observed for this catalyst, attributed mainly to its acidic character. A complete route of hydrogenation of diuron has been elucidated from the reaction by-products identified. As temperature and space-time increase, the formation of fenuron is favored. Attending to ecotoxicity criteria, the most favorable route is the proceeding towards fenuron and monuron. Though, the selectivity was not fully towards these reaction products, the HDC effluents showed lower ecotoxicity values than the starting diuron solution.

References

- Aksoylu, E.A., Madalena, M., Freitas, A., Pereira, M.F.R., Figueiredo, J.L., 2001. The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts. *Carbon* 39, 175–185.
- Al Bahri, M., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J., 2012. Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid. Application to the adsorption of diuron from water. *Chem. Eng. J.* 203, 348–356.
- Aruoja, V., Sihtmäe, M., Dubourguier, H.C., Kahr, A., 2011. Toxicity of 58 substituted anilines and phenols to algae *Pseudokirchneriella subcapitata* and bacteria *Vibrio fischeri*: comparison with published data and QSARs. *Chemosphere* 84, 1310–1320.
- Bogaerts, P., Bohatier, J., Bonnemoy, F., 2001. Use of the ciliated protozoan *Tetrahymena pyriformis* for the assessment of toxicity and quantitative structure–activity relationships of xenobiotics: comparison with the Microtox test. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 49, 293–301.
- Boursier, H., Beline, F., Paul, E., 2005. Piggery wastewater characterization for biological nitrogen removal process design. *Bioresour. Technol.* 96, 351–358.
- Brouwer, H., Klapwijk, A., Keesman, K.J., 1998. Identification of activated sludge and wastewater characteristics using respirometric batch experiments. *Water Res.* 32, 1240–1254.
- Calvo, L., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J., 2006. Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase using Pd/AC catalysts prepared with modified active carbon supports. *Appl. Catal. B* 67, 68–76.
- Calvo, L., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J., 2008. Hydrodechlorination of alachlor in water using Pd, Ni and Cu catalysts supported on activated carbon. *Appl. Catal. B* 78, 259–266.
- Calvo, L., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J., 2010. Hydrodechlorination of diuron in aqueous solution with Pd, Cu and Ni on activated carbon catalysts. *Chem. Eng. J.* 163, 212–218.

Cerejeira, M.J., Viana, P., Batista, S., Pereira, T., Silva, E., Valerio, M.J., Silva, A., Ferreira, M., Silva-Fernandes, A.M., 2003. Pesticides in Portuguese surface and ground waters. *Water Res.* 37, 1055–1063.

Cetkauskaite, A., Brazenaite, J., 2004. Effects of mixtures of oleic acid with chlorinated herbicides on *Vibrio fischeri* bacteria. *Biologija* 4, 36–39.

de la Puente, G., Pis, J.J., Menendez, J.A., Grange, P., 1997. Thermal stability of oxygenated functions in activated carbons. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 43, 125–138.

Diaz, E., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J., 2011. Comparison of activated carbon-supported Pd and Rh catalysts for aqueous phase hydrodechlorination. *Appl. Catal. B* 106, 469–475.

European Parliament and the Council, 2006. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council.

Farre, M.J., Domenech, X., Peral, J., 2007. Combined photo-Fenton and biological treatment for diuron and linuron removal from water containing humic acid. *J. Hazard. Mater.* 147, 167–174.

Farre, M.J., Maldonado, M., Gernjak, W., Oller, I., Malato, S., Domenech, X., Peral, J., 2008. Coupled solar photo-Fenton and biological treatment for the degradation of diuron and linuron herbicides at pilot scale. *Chemosphere* 72, 622–629.

Gatti, M.N., García-Usach, F., Seco, A., Ferrer, J., 2010. Wastewater COD characterization: analysis of respirometric and physical–chemical methods for determining biodegradable organic matter fractions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85, 536–544.

Giacomazzi, S., Cochet, N., 2004. Environmental impact of diuron transformation: a review. *Chemosphere* 56, 1021–1032.

Gurrath, M., Kuretzky, T., Boehm, H.P., Okhlopkova, L.B., Lisitsyn, A.S., Likholobov, V.A., 2000. Palladium catalysts on activated carbon supports. influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface. *Carbon* 38, 1241–1255.

Keane, M.A., 2005. A review of catalytic approaches to waste minimization: case study – liquid-phase catalytic treatment of chlorophenols. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80, 1211–1222.

Keane, M.A., 2011. Supported transition metal catalysts for hydrodechlorination reactions. *ChemCatChem* 3, 800–821.

Lapertot, M., Ebrahimi, S., Oller, I., Manuel, I., Maldonado, G.W., Malato, S., Pulgarín, C., 2008. Evaluating Microtox as a tool for biodegradability assessment of partially treated solutions of pesticides using Fe³⁺ and TiO₂ solar photo-assisted processes. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 69, 546–555.

Mathieu, S., Etienne, P., 2000. Estimation of wastewater biodegradable COD fractions by combining respirometric experiments in various So/Xo ratios. *Water Res.* 34, 1233–1246.

OECD, 1993. 209 Activated Sludge, Respiration Inhibition Test. OECD Guidelines for Testing of Chemicals. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris.

Parvez, S., Venkataraman, C., Mukherji, S., 2008. Toxicity assessment of organic pollutants: reliability of bioluminescence inhibition assay and univariate QSAR models using freshly prepared *Vibrio fischeri*. *Toxicol. In Vitro* 22, 1806–1813.

Polo, A.M., Tobajas, M., Sanchis, S., Mohedano, A.F., Rodriguez, J.J., 2011. Comparison of experimental methods for determination of toxicity and biodegradability of xenobiotic compounds. *Biodegradation* 22, 751–761.

Prado-Burguete, C., Linares-Solano, A., Rodriguez-Reinoso, F., Salinas-Martínez de Lecea, C., 1989. The effect of oxygen surface groups of the support on platinum dispersion in Pt/carbon catalysts. *J. Catal.* 115, 98–106.

Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., 2001. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. In: Radovic, L.R. (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*. Marcel Dekker, New York, pp. 227–405.

Ren, S., 2004. Assessing wastewater toxicity to activated sludge: recent research and developments. *Environ. Int.* 30, 1151–1164.

Ricco, G., Tomei, M.C., Ramadori, R., Laera, G., 2004. Toxicity assessment of common xenobiotic compounds on municipal activated sludge: comparison between respirometry and Microtox. *Water Res.* 38, 2103–2110.

Shekar, C.S., Murthy, K.J., Kao, K.P., Rao, R.K.S., 2004. Studies on the modifications of Pd/Al₂O₃ and Pd/C systems to design highly active catalysts for hydrodechlorination of CFC-12 to HFC-32. *Appl. Catal. A* 271, 95–101.

Sorensen, S.R., Albers, C.N., Aamand, J., 2008. Rapid mineralization of the phenylurea herbicide diuron by *Variovorax*/spp. strain SRS16 in pure culture and within a two-member consortium. 2008. *Appl. Environ. Microbiol.* 74, 2332–2340.

Tan, C., Gao, N., Deng, Y., An, N., Deng, J., 2012. Heat-activated persulfate oxidation of diuron in water. *Chem. Eng. J.* 203, 294–300.

Tixier, C., Sancelme, M., Ait-Aissa, S., Widehem, P., Bonnemoy, F., Cuer, A., Truffaut, N., Veschambre, H., 2002. Biotransformation of phenylurea herbicides by a soil bacterial strain, *Arthrobacter*/spp. N2: structure, ecotoxicity and fate of diuron metabolite with soil fungi. *Chemosphere* 46, 519–526.

Tomei, M.C., Annesini, M.C., Bussoletti, S., 2004. 4-Nitrophenol biodegradation in a sequencing batch reactor: kinetic study and effect of filling time. *Water Res.* 38, 75–84.

Vicente, F., Santos, A., Romero, A., Rodriguez, S., 2011. Kinetic study of diuron oxidation and mineralization by persulphate: effects of temperature, oxidant concentration and iron dosage method. *Chem. Eng. J.* 170, 127–136.

Villa, S., Migliorati, S., Monti, S.G., Vighi, M., 2012. Toxicity on the luminescent bacterium *Vibrio fischeri* (Beijerinck). II: response to complex mixtures of heterogeneous chemicals at low levels of individual components. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 86, 93–100.

Weng, Z., Zhang, H., Yao, B., Shang, J., Wang, Y., Chai, C., Liu, G., 2012. Determination of synthetic toxicity of chemical contaminants based on inhibition of bioluminescence from luciferase reacting system. *Huanjing Gongcheng Xuebao* 6, 2109–2112.

Paper V

**ACTIVATED CARBON SUPPORTED METAL CATALYSTS
FOR REDUCTION OF NITRATE IN WATER WITH HIGH
SELECTIVITY TOWARDS N₂**

ACTIVATED CARBON SUPPORTED METAL CATALYSTS FOR REDUCTION OF NITRATE IN WATER WITH HIGH SELECTIVITY TOWARDS N₂

M. Al Bahri, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J Rodriguez, F. Epron

Applied Catalysis B: Environmental 138– 139 (2013) 141– 148

Abstract

The catalytic removal of nitrate in water with hydrogen was investigated by using different activated carbon-supported metal catalysts. A commercial activated carbon (CAC) and one prepared by chemical activation of grape seeds with phosphoric acid (GS) were evaluated for the preparation of bimetallic catalysts (Pd-Cu, Pd-Sn and Pd-In). The support plays an important role in the catalytic performances for nitrate removal, affecting both activity and selectivity. Pd-Cu catalyst supported on GS showed the highest nitrate removal activity and nitrite was not found as by-product. The acidity of the reaction medium is associated with this behavior, attributing this effect to the chemical composition of the catalyst support. Control of pH through CO₂ addition to the reaction medium was beneficial in the case of the Pd-Cu catalyst prepared with CAC. However, no significant influence was observed in the case of the GS-supported catalyst. The concentration of promoting metal affects more strongly the catalyst performance than that of Pd. Low Cu contents (0.5 and 1.5 wt.%) within the range tested (0.5-5 wt.%) led to the highest selectivity towards the undesired ammonium ion. The catalysts supported on GS with 2.5 % Cu and 5 % Pd allowed achieving the European Standards for drinking water when a 100 mg/L nitrate starting solution was treated, in terms of nitrate, nitrite and ammonium concentrations. The Pd-based bimetallic catalysts containing Sn and In as promoting metal showed a lower catalytic activity and significantly higher selectivity towards ammonium.

1. Introduction

The concentration of nitrate in the soil, and subsequently in ground and surface water has become a severe problem throughout the world. Man-made or man-induced sources of nitrogen introduction in the environment include agricultural fertilizers, septic tank systems and animal waste disposal [1]. As the most evident effect, nitrate can cause eutrophication disrupting normal ecosystems of rivers and lakes [2]. In addition, nitrate is reduced in the human body, being responsible for methemoglobinemia and possibly a precursor of carcinogenic nitrosamine [3]. The European Community has set the maximum levels of nitrate and nitrite in drinking water at 50 and 0.5 mg/L, respectively [4]. The US Environmental Protection Agency has proposed 10 mg/L of nitrate as a guide level for drinking [5]. Thus, there is a need to develop water treatment methods involving conversion of nitrates into innocuous N_2 . The catalytic reduction of nitrates with hydrogen appears as a promising solution for the removal of nitrates from water. The most widely accepted reaction scheme for denitration consists of a complex pathway with nitrate reduction to nitrite in a first stage and then to gaseous nitrogen or ammonium and hydroxide ions, probably through the formation of N_2O as an intermediate. Ammonium can be considered as an undesirable by-product, whose maximum allowable concentration in drinking water is fixed at 0.5 mg/L.

Substantial efforts have been made to prepare and optimize catalysts for aqueous-phase nitrate removal. It has been shown that monometallic catalysts based on precious metals such as Pd, Pt, Rh or Ir deposited on non-reducible supports have a low activity in the reduction of nitrate [6-10]. The effective reduction of nitrate requires the combination of noble metals with at least a second metal [11]. Bimetallic catalysts based on Pd have shown higher nitrate conversion, whereas those prepared with Pt are more selective for the reduction to N_2 [12,13]. Copper has been frequently used as second or promoting metal [2,6,10,14] but other suitable promoters such as Sn, Ni, Fe, Ag, Zn, In or Zn have demonstrated interesting possibilities [10, 14-19]. Although some aspects of nitrate reduction with H_2 are not well established, it is widely accepted that the promoting metal is responsible for the redox reaction and it remains in metallic state thanks to the spill-over of hydrogen from the precious metal. Some works have concluded that the activity and selectivity of the bimetallic catalysts are sensitive to the metals ratio, there is no general agreement in this respect. Several works [17, 20-22] showed that the activity of the Pd-Cu catalysts goes through a maximum at Pd/Cu ratios around 2, whereas, other works established optimum catalytic activity at Pd/Cu ratios between 0.6 and 1 [12,13,23].

Different supports have been used for the preparation of denitration catalysts, such as activated carbon [9,10,23], alumina [17,24-26], ceria [27-29], titania [22,30,31], niobia [1] and

calcined hydrotalcite-type materials [32-34]. Metals supported on activated carbon showed high selectivity to N_2 , which has been attributed to high surface area allowing higher metals dispersion [9,13]. A key parameter in denitration is pH, since the reduction of nitrate leads to the formation of hydroxide ion, increasing the pH of the reaction medium up to 10. This value is unacceptable for drinking water and induces a decrease of both the activity and the selectivity towards N_2 [10,35]. Different strategies have been developed to control the pH, the most common being the addition of HCl, HCOOH or CO_2 in the reaction media [11,35-37]. Thus, for example, the continuous addition of CO_2 can neutralize hydroxide ions, leading to a decrease of ammonium formation without significantly affecting the catalytic activity [14,15]. In addition to this, the control of pH becomes necessary for minimizing Cu leaching, as it was reported in a previous work, where Cu leaching reached a minimum when the reaction medium was buffered at pH 6 [10]. The acid-base character of the support can be also tailored for the sake of improving the catalyst performance [38].

The aim of this work is to study the catalytic reduction of nitrate from aqueous solutions using hydrogen with different bimetallic catalysts supported on different activated carbons, checking both nitrate conversion and selectivity to reaction products. The discussion is focused on the role of the metallic combinations, metals ratios, support and pH.

2. Experimental

2.1. Materials

Two activated carbons were used as supports: a commercial activated carbon (CAC) supplied by Merck and an own-made activated carbon (GS) prepared in our lab by chemical activation of grape seeds with phosphoric acid. Grape seeds were pretreated with 5 vol.% sulfuric acid for 24 h in order to remove oils and improve wettability. Then, they were rinsed with water until neutrality and absence of sulfate in the liquid phase, dried overnight at 120 °C and stored for further activated carbon preparation. Pretreated seeds were impregnated with 7.7 M phosphoric acid solution at 85 °C for 2 h under stirring (150 rpm). After impregnation the sample was dried overnight at 120 °C. Carbonization of impregnated sample was carried out in a vertical quartz-tube furnace (4.8 cm i.d., 50 cm length) at 500 °C for 2 h under a continuous nitrogen flow of 100 NmL/min. The activation temperature was reached at 10 °C/min heating rate. Finally, the carbonized sample once cooled under N_2 flow was washed with water under reflux for 12 h.

2.2. Catalyst preparation and characterization

The bimetallic catalysts were prepared by incipient wetness impregnation of the CAC or the GS with an average particle diameter of 1.5 and 3 mm, respectively. Different combinations of Pd with Cu, Sn or In with nominal loadings between 0.5 and 5 wt.% were used as active phases. The impregnation was carried out with a volume of solution of the precursor salts (PdCl₂, CuCl₂·2H₂O, InCl₃ and SnCl₄) exceeding by 30 % the total pore volume of the activated carbon. Impregnation was followed by drying at room temperature for 2 h and overnight at 60 °C. Finally, the samples were calcined in air atmosphere at 200 °C and reduced in H₂ atmosphere at 500 °C with a flow rate of 60 NmL/min. The nomenclature and metallic content of the catalysts are shown in **Table 1**.

Table 1. Nomenclature of the catalysts prepared.

Catalyst	Activated carbon support	Pd (wt. %)	Cu (wt. %)	Sn (wt. %)	In (wt. %)
5Pd-2.5Cu/CAC	Merck	5	2.5	---	---
5Pd-2.5Cu/GS	Grape seeds	5	2.5	---	---
5Pd-0.5Cu/GS	Grape seeds	5	0.5	---	---
5Pd-1.5Cu/GS	Grape seeds	5	1.5	---	---
5Pd-5Cu/GS	Grape seeds	5	5	---	---
0.5Pd-2.5Cu/GS	Grape seeds	0.5	2.5	---	---
1.5Pd-2.5Cu/GS	Grape seeds	1.5	2.5	---	---
2.5Pd-2.5Cu/GS	Grape seeds	2.5	2.5	---	---
0.5Pd-0.25Cu/GS	Grape seeds	0.5	0.25	---	---
1Pd-0.5Cu/GS	Grape seeds	1	0.5	---	---
5Pd-2.5Sn/GS	Grape seeds	5	---	2.5	---
5Pd-2.5In/GS	Grape seeds	5	---	---	2.5

The porous structure of the activated carbons and the catalysts was characterized by N₂ adsorption–desorption at 77 K (Autosorb-1 Quantachrome). The BET equation was used to obtain the surface area and the *t*-method for micropore volume. The external area or non-micropore surface area was calculated as the difference between the BET surface area and the micropore surface area. The difference between the volume of N₂ adsorbed at 0.95 relative pressures (as

liquid) and the micropore volume was taken as the mesopore volume. The metal content of the catalysts was analyzed by total reflection X-ray fluorescence, using a TXRF EXTRA II spectrometer.

The amount of oxygen surface groups of the supports was determined by temperature programmed desorption (TPD), heating 0.1 g of the AC sample up to 1100 °C in a vertical quartz tube under continuous N₂ flow of 1 NL/min at a heating rate of 10 °C/min. The evolved amounts of CO and CO₂ were analyzed by means of a non-dispersive infrared absorption analyzer (Siemens, model Ultramat 22).

Scanning electron microscopy (SEM) micrographs were obtained with a JEOL 5800 scanning microscope. This technique coupled with an energy-dispersive X-ray spectrometer (INCAx-sight) allowed obtaining chemical analysis of the catalysts (SEM-EDX). The particle size distribution of the metallic phase was determined by transmission electron microscopy (TEM) using a JEOL 2100UHR microscope coupled with an energy-dispersive X-ray spectrometer (INCAx-sight) used for chemical elemental analysis. Samples were prepared placing a drop of a suspension of catalyst dispersed in ethanol onto a carbon-coated Ni grid and leaving it dry at room temperature. Software 'ImageJ 1.44i' was used for counting and measuring metal particles on digital TEM images (more than 200 nanoparticles were measured per image). Surface-area-weighted mean diameters (d_s) were calculated as $d_s = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$, where n_i is the number of metal particles of a given diameter d_i , as described elsewhere [39]. The number of exposed metal atoms (D , %) was calculated assuming spherical shape of the metal particles as $D = [(6 \cdot 10^9 V_M) / (A_M d_s)].100$, where V_M is the bulk atomic volume of the metals (cm³) and A_M is the area of an atom (cm²) [40].

2.3. Nitrate reduction experiments

Nitrate reduction reactions were performed with 100 mL of $1.6 \cdot 10^{-3}$ mol/L sodium nitrate aqueous solutions (100 mg/L) in a semi-batch reactor at atmospheric pressure and 30 °C under continuous H₂ flow (250 NmL/min). The catalyst (0.5 g) was reduced before reaction at 120 °C for 1 h with a flow rate of 250 NmL/min of H₂, then 90 mL of degassed ultra pure water at 30 °C was added. The catalyst was maintained under bubbling of hydrogen for 10 min before introduction of the reactant. The catalyst dispersion in the aqueous medium was operated by the H₂ bubbling flow through a porous glass located at the bottom of the reactor. Gas bubbling provided convenient agitation of the reaction medium. In some experiments, CO₂ was introduced to the reaction media for buffering the solution at a pH value around 6. In the rest of experiments

the initial pH of the reaction medium was mainly determined by the acidity of the catalysts (e.g. 4.2 and 6.7 for 5Pd-2.5Cu/GS and 5Pd-2.5Cu/CAC, respectively) and it increased as the reduction of nitrate took place. Samples were periodically taken, immediately filtrated and then the liquid phase was analyzed.

Nitrate and nitrite concentrations were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) using a C₁₈ column at $\lambda = 210$ nm with a UV detector. Ammonium ion was quantified using an Alltech Universal Cation column coupled with a conductivity detector. The oxalic acid used as acidic mobile phase provided the complete conversion of the ammonia in the basic form into ammonium ions. The amount of N₂ formed was calculated as the difference between the inlet nitrate concentration and the sum of the nitrate, nitrite and ammonium concentration in the effluent. Nitrate, nitrite and ammonium adsorption test indicated negligible uptake of these ions by the catalytic supports. Catalysts are compared as a function of their conversion and their selectivity towards reaction products. The selectivity to nitrite, ammonium and N₂ are defined as:

$$S_{NO_2^-}(\%) = \frac{C_{NO_2^-t}}{C_{NO_3^-i} - C_{NO_3^-t}} \cdot 100 \quad [1]$$

$$S_{NH_4^+}(\%) = \frac{C_{NH_4^+t}}{C_{NO_3^-i} - C_{NO_3^-t}} \cdot 100 \quad [2]$$

$$S_{N_2}(\%) = 100 - S_{NO_2^-} - S_{NH_4^+} \quad [3]$$

where $C_{NO_2^-t}$ and $C_{NH_4^+t}$ are respectively the nitrite and ammonium concentration (mmol/L) at time t .

3. Results and discussion

3.1 Effect of the support

Figure 1 shows the results obtained with Pd-Cu catalysts supported on two different activated carbons (CAC and GS) with the same total metal content (7.5 wt.%) and the same Pd/Cu mass ratio (2). The 5Pd-2.5Cu/GS catalyst showed a significantly higher activity for nitrate reduction achieving a complete conversion of nitrate after 4 h. In the case of 5Pd-2.5Cu/CAC

catalyst the nitrate conversion reached around 60 % upon the same reaction time and roughly exceeded 80 % doubling that reaction time.

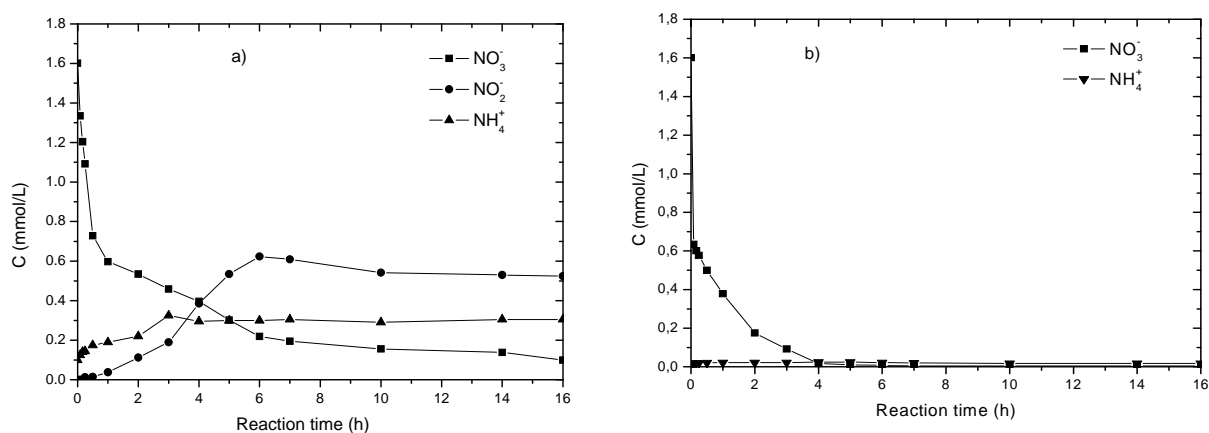


Fig. 1. Catalytic reduction of NO_3^- with H_2 using a) 5Pd-2.5Cu/CAC and b) 5Pd-2.5Cu/GS catalysts ($T = 30^\circ\text{C}$).

Significant differences in selectivity were also observed, the 5Pd-2.5Cu/GS catalyst showing a much better performance on that respect since nitrite was not detected among the reaction products and the amount of ammonium produced was much lower. The catalyst 5Pd-2.5Cu/GS maintained its activity during the whole reaction cycle, thus leading to total conversion of nitrate. Therefore, no significant loss of active phase by leaching is expected.

The porous structure of the activated carbons used as supports and the two catalysts prepared are reported in **Table 2**. Some important differences can be observed between the two starting activated carbons. The own prepared activated carbon from GS shows a higher BET surface area accompanied by a significantly higher contribution of mesoporosity, so that the external or non-microporous surface area represents almost 25 % of the BET surface area, whereas that percentage is less than 2 % in the case of the commercial activated carbon. Nevertheless, the introduction of the active metals reduces significantly the BET surface area, external area and the mesopore volume of the catalysts. That decrease was more pronounced in the case of 5Pd-2.5Cu/GS catalyst, leading to more similar porous structures for both catalysts. Although the difference in external area is still significant, the porous structure of the catalysts cannot explain alone the significantly different behavior of the two catalysts.

Table 2. Porous structure of the activated carbon and catalysts prepared.

Sample	S_{BET} (m ² /g)	A_{ext} (m ² /g)	$V_{\text{micropore}}$ (cm ³ /g)	V_{mesopore} (cm ³ /g)
GS	1139	269	0.49	0.24
CAC	933	18	0.38	0.16
5Pd-2.5Cu/CAC	497	8	0.26	0.02
5Pd-2.5Cu/GS	400	32	0.20	0.02
5Pd-0.5Cu/GS	685	34	0.35	0.03
5Pd-1.5Cu/GS	600	32	0.32	0.03
5Pd-5Cu/GS	362	31	0.18	0.02

Barrabes et al. [28] have explained the differences found between Pt/CeO₂ catalysts tested in nitrate reduction on the basis of both metal particle size and dispersion. To check the influence of this factor in our case TEM characterization was carried out. The results are summarized in **Table 3**, showing that no significant difference was found between the 5Pd-2.5Cu/GS and 5Pd-2.5Cu/CAC catalysts. TEM micrographs of the two catalysts show that most of the particles have a pseudo-spherical morphology.

Table 3. Dispersion (D) and mean metal particle size (dp) of the catalysts as obtained from TEM.

Sample	TEM	
	D (%)	dp (nm)
5Pd-2.5Cu/CAC	9	11.7
5Pd-2.5Cu/GS	11	10.2
5Pd-0.5Cu/GS	10	11.2
5Pd-1.5Cu/GS	10	11.0
5Pd-5Cu/GS	10	11.0
0.5Pd-2.5Cu/GS	27	4.1
1.5Pd-2.5Cu/GS	24	4.6
2.5Pd-2.5Cu/GS	21	5.2
5Pd-2.5Sn/GS	5	22.3

A key parameter in water denitration is the pH of the reaction medium. The pH values measured at the end of the experiments of **Fig. 1** were 6.6 and 8.9 for 5Pd-2.5Cu/GS and 5Pd-

2.5Cu/CAC catalysts, respectively. The nitrate conversion was higher with the first one, with a decreased release of hydroxide ions, which suggests a buffering effect of the catalyst neutralizing the OH⁻ generated upon the process that can be attributed to its chemical composition. Chemical characterization by X-ray fluorescence (**Table 4**) shows a good agreement between the nominal and measured metal loads of the catalysts indicating that most of the metal from the precursor salt solutions was retained on the activated carbon supports.

Table 4. Results obtained by X-ray fluorescence analysis of the catalysts.

Concentration (%)	5Pd-2.5Cu/GS	5Pd-2.5Cu/CAC
Pd	5.2	5.0
Cu	2.2	2.8
P	5.0	-
Si	22.5	28.9
S	-	0.2
Fe	0.01	0.03
Ni	$8.4 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$
Ti	$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.018
Ca	0.15	0.014
Ar	0.31	0.34
Sr	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$8.6 \cdot 10^{-4}$
Zn	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$7.7 \cdot 10^{-4}$
Br	$9.8 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
Cl	3.6	2.5
Mo	-	0.2

Likewise, the chemical characterization indicates an important percentage of phosphorous (around 5 wt.%) in the catalyst whose activated carbon support was prepared by phosphoric acid activation of grape seeds. The presence of P in this catalyst was confirmed by SEM-EDS (**Fig. 2**). Since the GS activated carbon was exhaustively washed until neutrality after chemical activation with phosphoric acid, most of the phosphorous detected must be included into the activated carbon matrix. This important phosphorous content could play some role on the superior activity and selectivity of the GS supported catalyst with respect to the one prepared with the commercial activated carbon (CAC) where no P was detected. Moreover, it should be noticed that the 5Pd-2.5Cu/CAC catalyst show a 0.2 wt.% sulfur content, resulting from the chemical composition of CAC. Although sulfur has been described as a poison for metal catalysts, the sulfur in CAC is

expected to be closely linked and embedded in the carbon turbostratic structure with a low mobility and reactivity that can lead to interaction with activated phase.

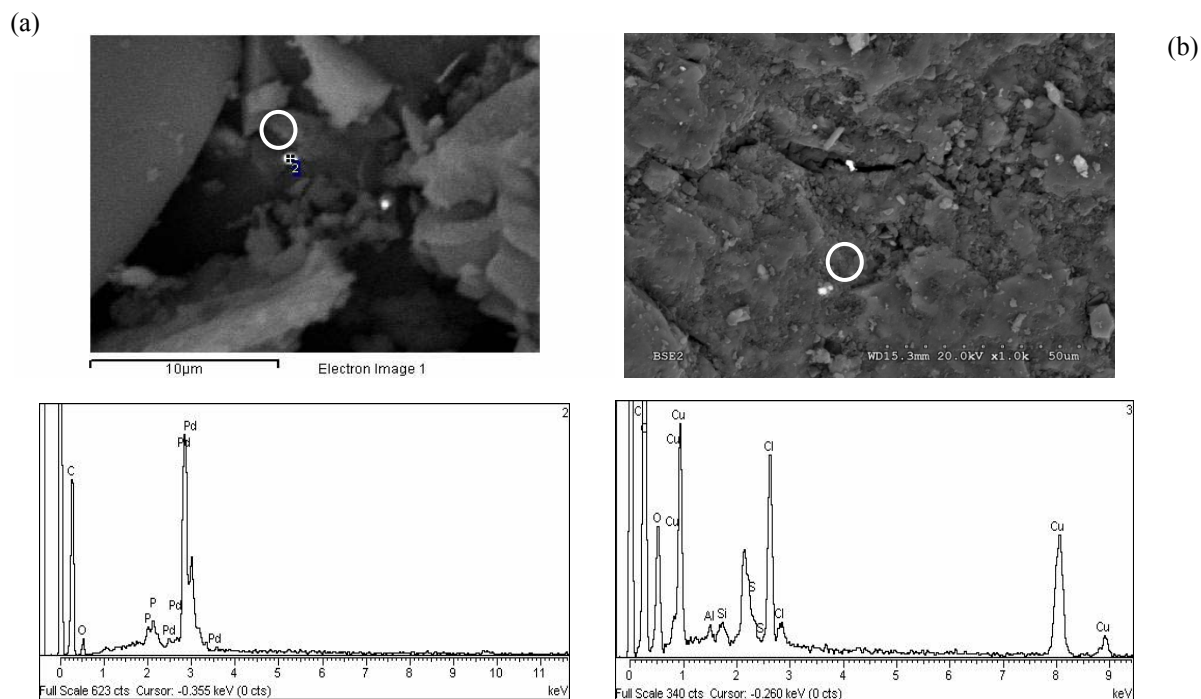


Fig. 2. SEM-EDS analyses of (a) 5Pd-2.5Cu/CAC and (b) 5Pd-2.5Cu/GS catalysts

The two catalysts tested showed also differences in the pH of the aqueous slurry and the TPD profiles, which are associated to the nature and amount of surface oxygen groups (SOG). On the one hand, the pH of the slurry was 3.6 and 6.5 for 5Pd-2.5Cu/GS and 5Pd-2.5Cu/CAC, respectively. On the other hand, the GS activated carbon showed a TPD profile with a much higher amount of CO and CO₂-evolving groups (2406 µmol/g) than CAC (984 µmol/g). Carboxylic acids and lactone groups are known to evolve as CO₂ upon heating and carboxylic anhydride produces both CO₂ and CO, whereas CO derives from phenols, ethers, carbonyls, and quinones. The overall amount of CO₂ evolved from the two supports was so similar. However, the CO evolved from the oxygen surface groups of the GS activated carbon may be attributed to the higher presence of phenols. Moreover, it has been reported that chemical activation with phosphoric acid results in carbons with high thermal stability surface groups that provide high surface acidity [41,42]. These groups decompose at temperatures higher than 700 °C yielding CO and CO₂. The GS catalyst is mainly characterized by a considerable amount of CO desorbed at high temperatures ($T > 750$ °C) upon TPD that might be partly due to the decomposition of stable C-O-P groups. Therefore, the GS support has a more acidic character due to the groups formed

upon the activation of grape seeds with phosphoric acid and this may also play some role in the performance of the catalyst prepared with such support. Most of the catalysts based in Pd-Cu reported in the literature led to the formation of nitrites during nitrate reduction [6,12], therefore, a support with such a higher concentration of acidic sites as GS may accelerate the disappearance of nitrite, since it has been reported that nitrite generation was not observed in acidic medium when using formic acid as reducing agent [35]. In fact, Centi and Perathoner [43] demonstrated that nitrite formation decreases with the pH, and that below pH 3 this species does not appear as reaction by product.

To lean more on the reaction pathway with the two catalysts tested, some experiments of nitrite reduction were carried out. **Fig. 3** shows the results obtained. Complete disappearance of nitrites was observed in less than 4 h with the 5Pd-2.5Cu/GS catalyst, while only a 75 % conversion was achieved after 6 h reaction with the 5Pd-2.5Cu/CAC catalyst. Matatov-Meytal et al. [44] obtained results fairly similar to ours with the 5Pd-2.5Cu/CAC catalyst. They concluded that the occurrence of catalyst deactivation or reaction inhibition was caused by an increase in pH. In the case of our 5Pd-2.5Cu/GS catalyst the acidity provided by the support seems to play an important role on the excellent behavior of that catalyst relative to nitrite formation.

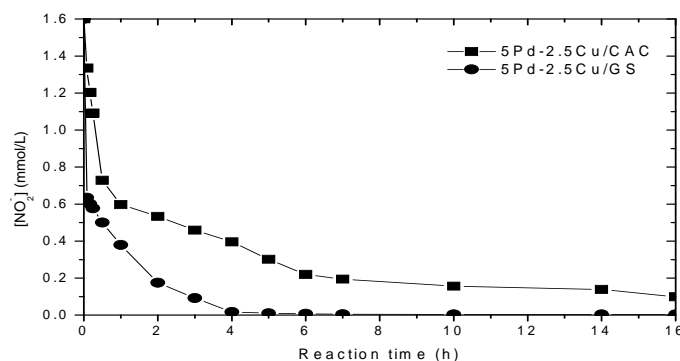


Fig. 3. Nitrite reduction with 5Pd-2.5Cu/CAC and 5Pd-2.5Cu/GS catalysts (T= 30 °C).

Recent works [45,46] have shown that the activation with phosphoric acid of lignocellulosic materials lead to the formation of stable C-O-PO₃ and (C-O)₃PO groups with acidic character, as well as C₃PO and C₃P surface phosphate groups and polyphosphate groups on the surface of activated carbons. These groups have an important role in both the resistance of the carbon surface to oxidation, changing the oxidation mechanism, and in the catalysis of reactions such as the dehydration of ethanol to ethylene.

Since, the catalytic activity and selectivity in denitration seems to be influenced by pH and this changes during the reaction, we performed some experiments under controlled pH by continuously bubbling CO_2 into the reaction solution at a 150 NmL/min flow-rate. Compared to un-buffered runs the addition of CO_2 to the reaction medium seems to be beneficial for the denitration process looking at both, nitrate conversion and the selectivity towards nitrite and ammonium, which were significantly improved for the CAC-supported catalyst, as can be seen in **Fig. 4**. Thus, when the solution was buffered with CO_2 , the conversion was improved from 76 % to 88 % and the selectivity towards N_2 at the end reaction time increased from 20% to 60%, due to the decrease in both nitrite and ammonium generation. This effect of buffering has been reported in most of the works in the literature, although Gao et al. [22] showed that the addition of CO_2 provided a high selectivity towards N_2 but not an increase of the catalytic activity for titania supported Pd-Cu catalysts. Virtually no influence of the addition of CO_2 was observed with the 5Pd-2.5Cu/GS catalyst which already provided excellent results in the non-buffered experiments. However, the profile of the evolution of nitrate was slightly different, yielding a faster conversion between the first and third hours. It can be inferred that tailoring the acidity of the reaction sites of the catalyst is more efficient than buffering the reaction medium, since mass transport restrictions to the reaction sites are lower.

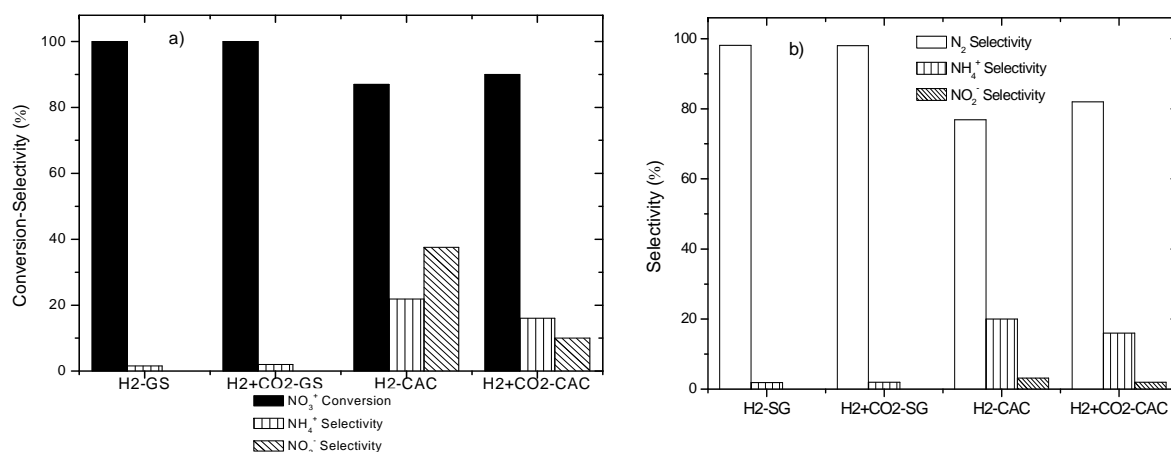


Fig. 4. Nitrate conversion and products selectivity (a) at reaction time= 8 h and (b) selectivity at 50 % nitrate conversion with 5Pd-2.5Cu/CAC and 5Pd-2.5Cu/GS catalysts in non-buffered (H_2) and buffered (H_2+CO_2) runs at 30 °C.

3.2 Effect of total metal content and Pd/Cu ratio

The influence of total metal (Pd-Cu) content and Pd/Cu ratio in both the catalytic activity and selectivity was investigated with different catalysts prepared using the GS activated carbon as

support. Firstly, the Pd/Cu mass ratio was varied fixing the Pd content at 5 wt.%. As shown in **Fig. 5**, low copper values (0.5-1.5 wt.%) were not beneficial neither for nitrate conversion nor for selectivity towards N_2 . The best performance was observed for 2.5 wt.% Cu.

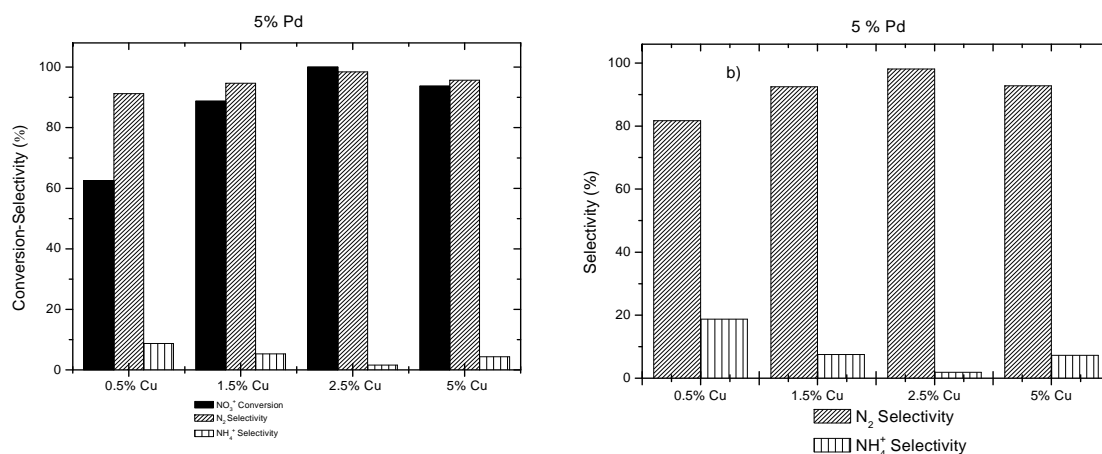


Fig. 5. Effect of Cu content of 5 wt.% Pd catalysts (GS-supported) on nitrate conversion and products selectivity (a) selectivity at reaction time= 8 h and b) selectivity at 50 % nitrate conversion) at 30 °C.

The lower selectivity to ammonium of 5Pd-2.5Cu/GS catalyst can be observed in the whole range of nitrate conversion, as shown in **Fig. 6**. These results suggest that the active atomic arrangement, particle size and its distribution, morphology and electrode deficient/metallic species ratio of the active phase can have a crucial influence in the removal of nitrate, rather than the metal loading.

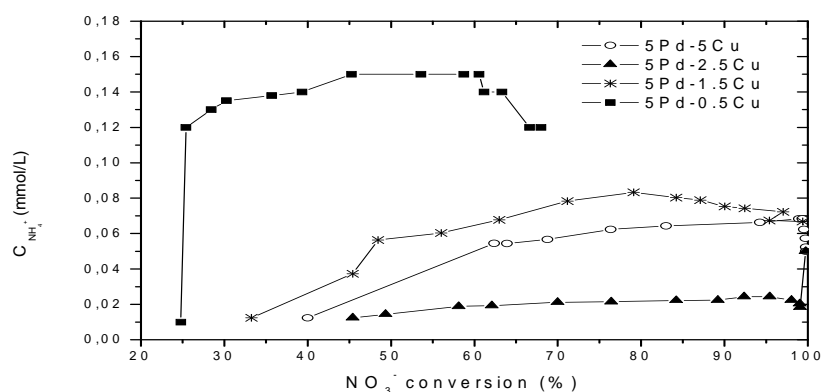


Fig. 6. Nitrate conversion versus NH_4^+ concentration, fixing the Pd content in 5 wt. % in catalysts based in grape seeds.

As can be seen in **Table 2**, the textural properties of the catalysts are affected by the incorporation of the metallic phases (Pd and Cu). A monotonical decrease in BET surface area takes place as the total metal content is increased. Nevertheless, as indicated before, it is important to look at the changes occurring in the size of the metallic phase. The results of Table 3 show no significant differences in the mean particle size for the catalyst with 5 wt.% Pd and different Cu loads. Thus, the differences in activity have been interpreted in previous works in the literature in terms of the different locations on active phase: edge and corner sites *vs* terraces [2], although the EDX analysis indicated that in all cases both Pd and Cu were homogeneously distributed throughout the metal particles. Prusse et al. [15] proposed that nitrates were reduced to nitrites on Pd-Cu centers, while nitrites were reduced on Pd centers. However, Yoshinaga et al. [2] indicate that not all Pd centers have the same reducing capacity. Pd centers located in the edges and corners of the microcrystals of Pd have a high capacity for hydrogenation, which favors reduction of nitrite up to ammonia. Moreover, N_2 was reported to be mainly formed in the Pd centers located on the terraces of the microcrystals of Pd, because they have a milder hydrogenation capacity. By adding Cu to Pd microcrystal, this tends to be located at the edges and corners, providing a deactivation of the more reducing Pd and consequently it favors the selectivity towards N_2 . However, as the Cu content is increased, the behavior is reversed and the selectivity towards ammonium increased. In this case Cu is placed on the entire surface of Pd microcrystals and Pd active centers can be separated from each other by Cu, thereby nitrite molecules adsorbed on the active centers are also separated, which leads to the formation of ammonia due to the difficulty in recombination of the N atoms to form N_2 . TEM of 5Pd-2.5Cu/GS after reaction was carried out in order to study the possible modifications in nanoparticle size and/or dispersion. No significant variations were observed in these parameters after the reaction, only a slight increase in average diameter and decrease in dispersion (10 %) was observed, suggesting a good stability of the catalyst in long-term application.

In a second series of experiments the influence of the Pd/Cu mass ratio of the catalysts was studied by fixing the Cu content at 2.5 wt.%. As it is shown in **Fig. 7**, a significant improvement of nitrate conversion was observed when increasing the Pd loading. The selectivity to N_2 decreased slightly in favor of ammonium when increasing the Pd loading for both at reaction time 8 h and at 50 % nitrate conversion. Nevertheless, N_2 remained by far the main product within the range of Pd loading tested (1 to 5 wt.%). In the literature it has been described that ammonium is formed in Pd centers thus explaining the increase in selectivity to ammonium as the Pd loading increases [47,48]. A higher Pd loading is associated to an increase of the mean particle size as observed by TEM (see **Table 3**).

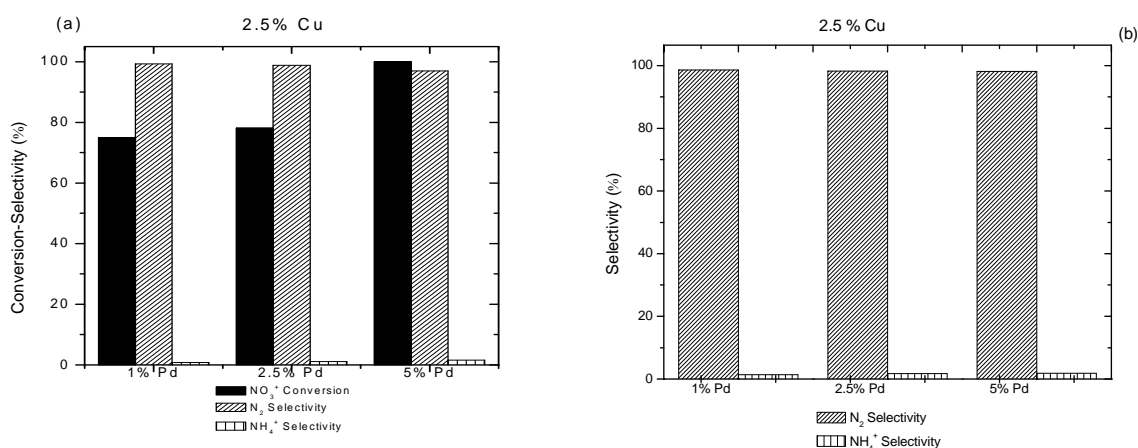


Figure 7. Effect of Pd load (wt.%) in nitrate conversion and products selectivity (a) selectivity at reaction time= 8 h and (b) selectivity at 50 % nitrate conversion with GS-supported catalysts with 2.5 wt% Cu at 30 °C.

Different experiments were also carried out at constant Pd/Cu mass ratio (2) and varying the total metal (Pd+Cu) load from 0.75 to 7.5 wt.% (**Figure 8**). Slight differences in nitrate conversion were found, but selectivity towards ammonium increased slightly (from 1 % to 3.5 %) with the metal loading. TEM characterization showed that decreasing the Pd load increased dispersion and gave rise to smaller particle size (**Table 3**).

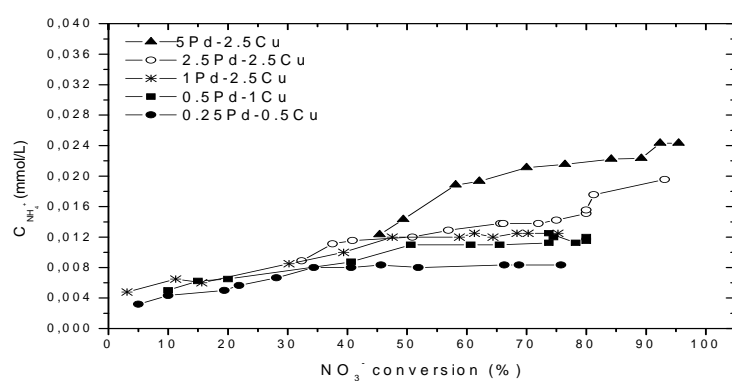


Fig. 8. Nitrate conversion versus NH_4^+ concentration for catalysts based in grape seeds with different concentration of Pd and Cu.

3.3 Bimetallic Pd-Sn and Pd-In catalysts.

We have tested two bimetallic catalysts of Pd (5 wt.%) with Sn and In (2.5 wt.%) as promoting metal for the sake of comparison with the 5Pd-2.5Cu/GS catalyst. Recent studies have claimed that Pd-Sn and Pd-In catalysts could be as active as Pd-Cu ones [48,49]. As can be seen in **Fig. 9**, 5Pd-2.5Cu/GS shows a higher activity than the Pd-In and Pd-Sn catalysts, this last being the one yielding the lowest nitrate conversion.

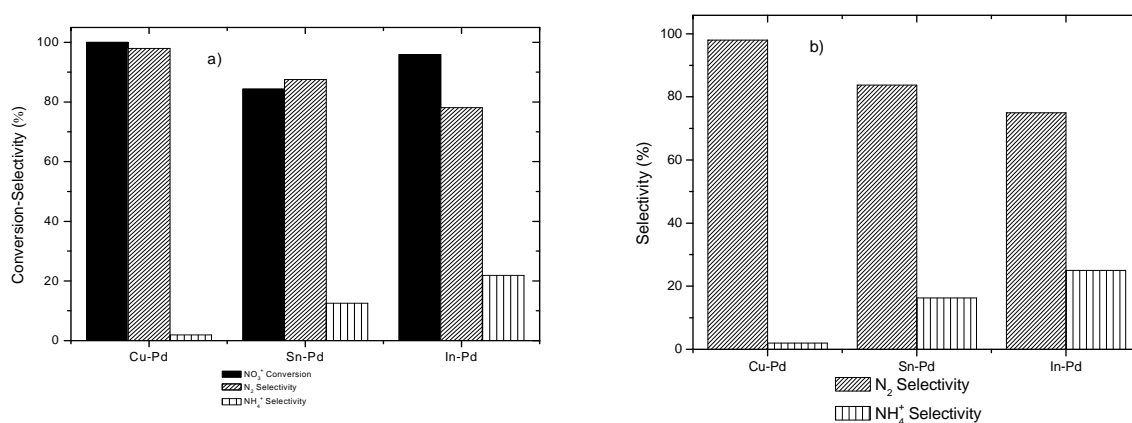


Fig. 9. Comparison of GS-supported bimetallic Pd (5 wt.%) catalysts with Cu, Sn and In (2.5 wt.%) (a) selectivity at reaction time= 8 h and (b) selectivity at 50 % nitrate conversion at 30 °C.

Significant differences were observed in the selectivity towards N₂, which is higher with the Pd-Cu catalyst. These results are not in agreement with the general trend indicated in the literature, where Sn has been claimed as a better promoter in terms of selectivity towards N₂ [30,38,50]. TEM yielded high nanoparticle sizes and low dispersion values with catalysts based on Cu and Sn (**Table 3**). An agglomeration of the metals is essentially observed owing to the high content of Pd in these catalysts. Therefore, different catalytic behaviour may be attributed to the different metal-support interactions expected (**Fig.10**).

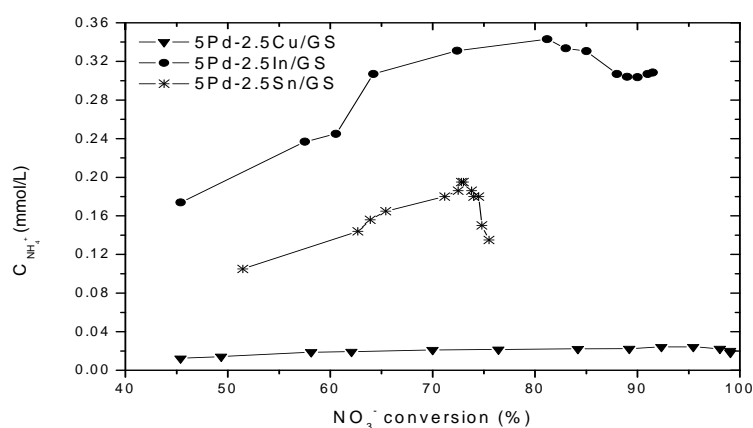


Fig. 10. Nitrate conversion versus NH_4^+ concentration for Pd-Cu, Pd-Sn and Pd-In catalysts.

Conclusions

Different activated carbon supported metal catalysts have been tested in aqueous-phase nitrate reduction, showing the relevant role of the support used. Pd-Cu catalyst prepared by chemical activation of grape seeds with phosphoric acid showed a higher nitrate removal activity and the absence of nitrite among the reaction products. Moreover, the selectivity towards ammonium was also lower. The chemical composition of the support can be considered as responsible for this behavior since it is able to provide buffering effect. Control of pH through CO_2 bubbling was only beneficial in the case of the catalyst prepared with a commercial activated carbon of high pH value of the slurry. The concentration of promoting metal seems to affect significantly the catalytic performances. Grape seeds based catalysts with 2.5 wt.% Cu and lower than 5 wt.% Pd contents satisfied European Standards for drinking water for the treatment of water with a nitrate concentration of 100 mg/L. Among the catalysts tested, Cu was the most adequate promoting metal when selectivity towards ammonium was considered.

References

- [1] M. Pinto, M. Andrade, F. Barboza, *Catal. Today* 123 (2007) 171-176.
- [2] Y. Yoshinaga, T. Akita, I. Mikami, T. Okuhara, *J. Catal.* 207 (2002) 37-45.

- [3] Y. Wang, J. Qu, H. Liu, C. Hu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 272 (2007) 31-37.
- [4] Drinking Water Directive 98/83/EC.
- [5] US Environmental Protection Agency (USEPA) (2008) Title 40, Part 141.54: 425.
- [6] F. Epron, F. Gauthard, C. Pineda, J. Barbier, *J. Catal.* 198 (2001) 309-318.
- [7] O.M. Ilinich, F.P. Cuperus, R.W. van Gemert, E.N. Gribov, L.V. Nosova, *Sep. Purif. Technol.* 21 (2000) 55-60.
- [8] O.M. Ilinich, E.N. Gribov, P.A. Simonov, *Catal. Today* 82 (2003) 49-56.
- [9] Y. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, *Catal. Today* 102 (2005) 121-127.
- [10] L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodriguez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 5603-5609.
- [11] U. Prüsse, S. Hörold, K.D. Vorlop, *Chem. Ing. Technol.* 69 (1997) 93-97.
- [12] N. Barrabes, J. Just, A. Dafinov, F. Medina, J.L.G. Fierro, J.E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, *Appl. Catal. B* 62 (2006) 77-85.
- [13] O.S.G.P. Soares, J.J.M. Orfao, J. Ruiz-Martínez, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, M.F.R. Pereira, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 78-88.
- [14] U. Prüsse, J. Daum, K.D. Vorlop, *Catal. Today* 55 (2000) 79-90.
- [15] U. Prüsse, K.D. Vorlop, *J. Mol. Catal.* 173 (2001) 313-328.
- [16] L. Lemaigren, C. Tong, V. Begon, R. Burch, D. Chadwick, *Catal. Today* 75 (2002) 43-48.
- [17] F. Gauthard, F. Epron, J. Barbier, *J. Catal.* 220 (2003) 182-191.
- [18] I. Mikami, Y. Sakamoto, Y. Yoshinaga, T. Okuhara, *Appl. Catal. B* 44 (2003) 79-86.
- [19] F.A. Marchesini, S. Irusta, C. Querini, E. Miró, *Appl. Catal. A* 348 (2008) 60-70.
- [20] S. Hörold, K.D. Vorlop, T. Tacke, M. Sell, *Catal. Today* 17 (1993) 21-30.

- [21] J. Batista, A. Pintar, J.P. Gomilšek, A. Kodre, F. Bornette. *Appl. Catal. A* 217 (2001) 55–68.
- [22] W. Gao, N. Guan, J. Chen, X. Guan, R. Jin, H. Zeng, Z. Liu, F. Zhang, *Appl. Catal. B* 46 (2003) 46, 341-351.
- [23] O.S.G.P. Soares, J.J.J. Orfao, M.F.R.Pereira, *Catal. Lett.* 126 (2008) 253-260.
- [24] A. Pintar, J. Batista, *Catal. Today* 53 (1999) 35-50.
- [25] A. Pintar, J. Batista, J. Levec, *J. Catal. Today* 66 (2001) 503-510.
- [26] Y. Sakamoto, M. Kanno, T. Okuhara, Y. Kamiya, *Catal. Lett.* 125 (2008) 392-395.
- [27] F. Epron, F. Gauthard, J. Barbier, *Appl. Catal. A* 237 (2002) 253-261.
- [28] N. Barrabes, A. Dafinov, F. Medina, J.E. Sueiras. *Catal. Today* 149 (2010) 341–347.
- [29] A. Devadas, S. Vasudevan, F. Epron, *J. Hazard. Mat.* 185 (2011) 1412-1417.
- [30] J. Sa, T. Berger, K. Föttinger, A. Riss, J.A. Anderson, H. Vinek, *J. Catal.* 234 (2005) 282–291.
- [31] J. Sa, J.A. Anderson *Appl. Catal. B* 77 (2008) 409–417.
- [32] A.E. Palomares, J.G. Prato, F. Rey, A. Corma. *J. Catal.* 221 (2004) 62–66.
- [33] D. Wan, H. Liua, X. Zhao, J. Qu , S. Xiao, Y.Hou, *J. Coll. Inter. Scie.* 332 (2009) 151–157.
- [34] A. Aristizábal, M. Kolafa, S. Contreras, M. Domínguez, J. Llorca, N. Barrabes, D. Tichit, F. Medina. *Catal. Today* 175 (2011) 370–379.
- [35] A. Garron, F. Epron, *Water Research* 39 (2005) 3073–3081.
- [36] A. Pintar, J. Levec, *J. Catal.* 174 (1998) 72–87.
- [37] R. Gavagnin, L. Biasetto, F. Pinna, G. Strukul, *Appl. Catal. B* 38 (2002) 91-99.
- [38] N. Barrabes, J. Sa. *Appl. Catal. B* 104 (2011) 1–5.
- [39] N. Krishnankutty, M.A. Vannice, *J. Catal.* 155 (1995) 312-326.

- [40] R. M. Rioux, M.A. Vannice, *J. Catal.* 233 (2005) 147-155.
- [41] X. Wu, L.R Radovic, *Carbon* 44 (2006) 141-151.
- [42] J. Bedia, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *J. Catalysis* 271 (2010) 33-42.
- [43] G. Centi, S. Perathoner. *Appl. Catal. B* 41 (2003) 15–29.
- [44] Y. Matatov-Meytal, Y. Shindler, M. Sheintuch, *Appl. Catal. B* 45 (2003) 127–134.
- [45] J. Bedia, R. Barrionuevo, J. Rodriguez-Mirasol, T. Cordero, *Appl. Catal. B* 103 (2011) 302-310.
- [46] J.M. Rosas, R. Ruiz-Rosas, J. Rodriguez-Mirasol, T. Cordero, *Carbon* 50 (2012) 1523-1537.
- [47] A. Pintar, J. Batista, J. Levee, T.O. Kajiuchi, *Appl. Catal. B* 11 (1996) 81-98.
- [48] A.E. Palomares, C. Franch, A. Corma, *Catal. Today* 172 (2011) 90–94.
- [49] A. Garron, K. Lazar, F. Epron. *Appl. Catal. B* 65 (2006) 240–248.
- [50] K.D. Vorlop, T. Tacke, *T. Chem. Ing. Tech* 61 (1989) 836-837.

CONCLUSIONES/CONCLUSIONS

Los resultados obtenidos en esta tesis y su interpretación han permitido llegar a las conclusiones que se resumen a continuación.

Por lo que se refiere a la preparación y caracterización de los carbones activados:

➤ Mediante la activación con dióxido de carbono se han preparado dos series de muestras, variando el tiempo y la temperatura de activación. Los valores de burn-off del proceso oscilan entre el 20 y el 75%. Estos carbones poseen un notable desarrollo de la microporosidad y de la superficie específica (V_{mic} : 0,34 cm³/g; S_{BET} : 714 m²/g), comparables a los que suelen presentar los carbones activados de uso más frecuente. Los carbones activados presentan una baja contribución de la mesoporosidad. El aumento de la temperatura de activación provoca un aumento significativo de la mesoporosidad, en mayor medida que el aumento del tiempo de activación.

➤ Los carbones activados preparados por activación química con ácido fosfórico a diferentes valores de temperatura de carbonización (350-550 °C) y de proporción de activante (1:1-1:4) tienen una estructura predominante microporosa y una cierta contribución de mesoporosidad. En las condiciones de activación más favorables (500 °C, 1:3) se logró preparar carbones activados CA con S_{BET} de 1139 m²/g, V_{mic} de 0,49 cm³/g y V_{mes} de 0,24 cm³/g.

➤ Los carbones activados preparados por ambos métodos presentan una morfología granular y estructura egg-shell, lo que resulta de gran interés para aplicaciones en fase líquida como adsorbentes y soportes catalíticos.

➤ En relación al estudio de la adsorción de diuron con los carbones activados preparados, se ha realizado el ajuste de los resultados experimentales a distintos modelos de isoterma, obteniéndose ajustes satisfactorios en la mayoría de los casos, que proporcionan información sobre el mecanismo de adsorción. El modelo de GAB, que describe la formación de una multicapa de adsorbato, es el que ha proporcionado mejores ajustes.

➤ Se ha estudiado el efecto de la temperatura sobre el equilibrio y se han obtenido los valores de entalpía, energía libre y entropía asociadas al proceso de adsorción. Como aspectos más destacados, se ha observado evidencias de adsorción colaborativa y un carácter endotérmico global en la adsorción de diuron por los dos tipos de carbón activado preparados.

➤ Se ha mostrado que COSMO-RS es una herramienta de gran interés para el estudio de procesos de adsorción que se ha aplicado con éxito para la interpretación de la formación de multicapa y del carácter cooperativo y endotérmico de la adsorción. La combinación de cálculos moleculares y por COSMO-RS ha permitido identificar los diferentes conformeros de diuron y su papel en la adsorción en la adsorción cooperativa y en multicapa, interpretar la

influencia de la temperatura y predecir satisfactoriamente coeficientes de reparto de diuron entre las fases agua y carbón activado.

➤ El estudio cinético de la adsorción de diurón en ambos carbones activados en medio acuoso permite establecer que la adsorción del diurón puede ser descrita por una cinética de segundo-orden y que el proceso se encuentra controlado por la difusión interna. A pesar de haberse utilizado carbones activados granulares, las constantes de velocidad son comparables a las de carbones activados en polvo, gracias a la estructura egg-shell de las partículas.

Por lo que se refiere a la hidrodecloración de diuron con catalizadores soportados sobre carbones activados,

➤ Se ha constatado que la hidrodecloración catalítica constituye una técnica eficaz para el tratamiento de aguas contaminadas por diurón. El empleo de catalizadores de Pd soportados sobre carbones activados permite, en condiciones suaves de temperatura y presión, la conversión del diurón en compuestos no clorados, tales como fenuron, monurón y en menor medida anilina.

➤ Los catalizadores preparados a partir de carbones activados obtenidos mediante activación química de semillas de uva con ácido fosfórico presentan mayor actividad que los soportados sobre un carbón activado tipo. Sin embargo, los primeros son sensibles a la activación, jugando un papel en este sentido los grupos ácidos formados durante la activación con ácido fosfórico.

➤ La hidrodecloración de diurón conduce a aguas con una menor ecotoxicidad y con una mayor biodegradabilidad.

En la aplicación de los carbones activados como soportes catalíticos en la reducción de nitratos se ha encontrado que

➤ Existen diversas combinaciones de metales activos en esta reacción, aunque los mejores resultados se obtienen con catalizadores Pd-Cu por su mayor actividad y su menor selectividad hacia el ión amonio. Se ha establecido como concentración más adecuada de Pd y de Cu en el catalizador valores del 5 y 2,5%, respectivamente.

➤ La actividad del catalizador depende en gran medida de la naturaleza y estructura del soporte. Se han comparado dos tipos de carbones activos, obteniéndose los mejores resultados al soportar los metales sobre el carbón activado preparado mediante activación química con ácido fosfórico. Este catalizador ha mostrado una actividad mayor en la eliminación de nitratos, y como aspecto más destacable la ausencia del ión nitrito en los productos de reacción y una selectividad baja hacia amonio. Este comportamiento puede atribuirse a la composición química del soporte y a la capacidad para tamponar el medio de reacción en las inmediaciones de los centros activos.

The discussion of the results obtained in this work has given rise to the general conclusions shown below. With regard to the preparation and characterization of the activated carbons,

➤ Two series of activated carbon samples were obtained by activation with carbon dioxide at different activation time and temperature. The burn-off values ranged between 20 and 75%. The activated carbons prepared exhibit a noticeable development of microporosity and surface area (V_{mic} : 0,34 cm³/g; S_{BET} : 714 m²/g), equivalent to those of general purpose activated carbons, and with a low contribution of mesoporosity. The rise in activation temperature led to a significant increase in mesoporosity, this variable showing higher influence than activation time.

➤ The activated carbons prepared by chemical activation with phosphoric acid at different carbonization temperatures (350-550 °C) and starting material to activating agents mass ratios (1:1-1:4) have a mainly microporous structure with some contribution of mesoporosity. At the most adequate activation conditions (500 °C, 1:3) activated carbons with S_{BET} of 1139 m²/g, V_{mic} of 0.49 cm³/g and V_{mes} of 0.24 cm³/g were obtained.

➤ The activated carbons prepared by both methods exhibit a granular morphology and an egg-shell structure, which is of interest with the view in liquid phase applications such as the use as adsorbents and catalytic supports.

In relation to the application of the activated carbons prepared to the adsorption of diuron from water,

➤ The experimental data were fitted to different isotherm models. Good fitting results were obtained in most cases providing information on the mechanism of adsorption. The most satisfactory model is the GAB model, which describes the formation of a multilayer.

➤ The influence of adsorption temperature in the equilibrium was also studied, and the enthalpy, free energy and entropy of the adsorption process. As the most relevant features, evidences of collaborative adsorption and global endothermic nature of the adsorption of diuron by the two types of activated carbon prepared were observed.

➤ COSMO-RS has been proved as a very interesting tool for the study of adsorption processes. It has been successfully applied for the interpretation of the formation of multilayer and the collaborative and endothermic nature of the adsorption. The combination of molecular calculations and COSMO-RS led to the identification of the conformers of diuron and their role in the collaborative adsorption and in the formation of the multilayer, to the interpretation of the

influence of temperature and to the prediction partition coefficients of diuron between aqueous and carbon phase.

➤ The kinetic study of the adsorption of diuron on the activated carbons prepared indicate that the process can be described by a second order model and that internal diffusion is the rate determining step. In spite of the granular morphology of the activated carbons, their egg-shell structure result in rate constant equivalent to those reported for powdered activated carbons.

Regarding the hidrodechlorination of diuron with catalysts supported on activated carbons,

➤ The catalytic hidrodechlorination is an effective technique for the treatment of water polluted with diuron, which can be converted to non chlorinated compounds such as phenuron, monuron, and in a lower extent aniline, by the use of Pd catalysts supported on activated carbon at mild pressure and temperature conditions.

➤ The hidrodechlorination of the water polluted with diuron leads to treated water with lower toxicity and higher biodegradability.

➤ The catalysts with higher activity are those supported on activated carbons prepared by chemical activation with phosphoric acid. However, these catalysts are sensitive to deactivation, which is related to the acid groups generated on the support during the activation.

➤

Concerning the application of the activated carbons as catalytic supports for the reduction of nitrate ion,

➤ A variety of metallic active phases were proved as active in the reduction of nitrate ion, although the best results in terms of activity and low selectivity to ammonium ion have are those corresponding to Pd-Cu based catalysts. A Pd and Cu load of 5 and 2.5%, respectively, has been shown as the most adequate.

➤ The activity of the catalysts is highly dependent to the nature and structure of the support. Two types of activated carbons have been tested and the best results have been obtained for the catalyst supported on activated carbon activated with phosphoric acid. This catalyst shows better activity in the removal of nitrates, the absence of nitrite in the treated water and a low selectivity to ammonium ion. This behavior can be associated to the chemical composition of the support and the buffering of the reaction medium in the vicinity of the active centers.

ANEXO I

CURRICULUM OBTENIDO DURANTE EL PERIODO DE TESIS DOCTORAL

Publicaciones:

Autores: Mounia Al Bahri, Luisa Calvo, Miguel A. Gilarranz, Juan J. Rodriguez.

Título: Diuron multilayer adsorption on activated carbon from CO₂ activation of grape seeds.

Revista: Manuscrito terminado pendiente de envío.

Autores: M. Al Bahri, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez.

Título: Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid:

Application to the adsorption of diuron from water.

Revista: Chemical Engineering Journal 203 (2012) 348–356.

Autores: Mounia Al Bahri, Luisa Calvo, Jesús Lemus, Miguel A. Gilarranz, José Palomar, Juan J. Rodriguez.

Título: Mechanistic understanding of the behavior of diuron in the adsorption from water onto activated carbon.

Revista: Chemical Engineering Journal 198–199 (2012) 346–354.

Autores: M. Al Bahri, L. Calvo, A.M. Polo, M.A. Gilarranz, A.F. Mohedano, J.J. Rodriguez.

Título: Identification of by-products and toxicity assessment in aqueous-phase hydrodechlorination of diuron with palladium on activated carbon catalysts.

Revista: Chemosphere 91 (2013) 1317–1323.

Autores: M. Al Bahria, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez, F. Epron.

Título: Activated carbon supported metal catalysts for reduction of nitrate in water with high selectivity towards N₂.

Revista: Applied Catalysis B: Environmental 138–139 (2013) 141–148.

Contribuciones a congresos:

Autores: M. Al Bahri, L. Calvo, A.M. Polo, M.A. Gilarranz, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez.

Título: Aqueous-phase hydrodechlorination of diuron with palladium on activated carbon catalysts: identification of by-products and toxicity assessment.

Tipo de contribución: Póster

Conferencia: EuropaCat XI. European Congress of Catalysis.

Lugar: Lyon (Francia)

Fecha: 2013

Autores: M. Al Bahri, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J. J. Rodríguez, F. Epron.

Título: Reduction of nitrate in water with high selectivity towards N₂ using activated carbon supported metal catalysts.

Tipo de contribución: Póster

Conferencia: EuropaCat XI. European Congress of Catalysis.

Lugar: Lyon (Francia)

Fecha: 2013

Autores: Mounia Al Bahri, Luisa Calvo, Miguel A. Gilarranz, Juan J. Rodríguez.

Título: Preparación y caracterización del carbón activado, para la adsorción del diurón en fase líquida.

Tipo de contribución: Póster

Conferencia: 11th Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC).

Lugar: Badajoz (España)

Fecha: 2011

Autores: M.A. Gilarranz, J. Palomar, M. Al Bahri, L. Calvo, J.J. Rodríguez.

Título: Understanding the adsorption behavior of diuron with activated carbon in water by COSMO-RS methodology.

Tipo de contribución: Comunicación oral

Conferencia: Carbon

Lugar: Shangai (China)

Fecha: 2011

Autores: Mounia Al Bahri, Luisa Calvo, Miguel A. Gilarranz, Juan J. Rodríguez.

Título: Preparation of activated carbon from grape seeds by chemical activation and application to the adsorption of herbicides in water

Tipo de contribución: Póster

Conferencia: Carbon

Lugar: Carolina del sur (Estados Unidos)

Fecha: 2010

Autores: M. Al Bahri, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodríguez.

Título: Preparación de carbón activado físicamente a partir de semillas de uva

Tipo de contribución: Póster

Conferencia: Reunión del grupo Español del Carbón (GEC)

Lugar: Girona (España)

Fecha: 2010

Autores: M.Al Bahri, L. Calvo, M.A, Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez.

Título: La hydrodéchloration du diuron en phase liquide en présence du catalyseur Pd/C

Tipo de contribución: Comunicación oral

Conferencia: II Congreso Internacional sobre Agua, Residuos y Medio Ambiente-Unión de los Países del Mediterráneo (CIDEE-UPM 2009)

Lugar: El Jadida (Marruecos)

Fecha: 2009

Autores: M.Al Bahri, L. Calvo, M.A, Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez.

Título: Identification of intermediate products and toxicity assesment in the degradation of diuron by hydrotreatment

Tipo de contribución: Póster

Conferencia: Carbon for Energy Storage and Environment Protection 2009 Conference (CESEP'09)

Lugar: Torremolinos (España)

Fecha: 2009

Autores: M.Al Bahri, L. Calvo, M.A, Gilarranz, J.J. Rodríguez.

Título: Adsorción de Diurón sobre carbón activado

Tipo de contribución: Póster

Conferencia: Conferencia Nacional sobre tratamiento y reutilización del agua (TRAGUA)

Lugar: Madrid (España)

Fecha: 2009
